

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年11月29日 (29.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/90249 A1(51) 国際特許分類7:
H01M 6/18, H01G 9/038, H01M 10/40

(TAKAOKA, Kazuchiyo) [JP/JP]. 松山睦宏 (MATSUYAMA, Mutsuhiro) [JP/JP]. 兵頭建二 (HYODO, Kenji) [JP/JP]. 相澤和佳奈 (AIZAWA, Wakana) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 日野賢一 (HINO, Takakazu) [JP/JP]; 〒231-0064 神奈川県横浜市中区野毛町4-173-2-609 Kanagawa (JP). 鈴木直樹 (SUZUKI, Naoki) [JP/JP]; 〒134-0085 東京都江戸川区南葛西4-11-10-302 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04314

(22) 国際出願日: 2001年5月23日 (23.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-153694 2000年5月24日 (24.05.2000) JP
特願2000-371594 2000年12月6日 (06.12.2000) JP

(74) 代理人: 社本一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号 Tokyo (JP). 日本ユニカ一株式会社 (NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

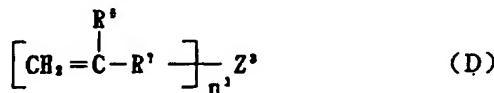
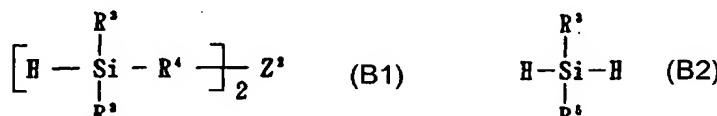
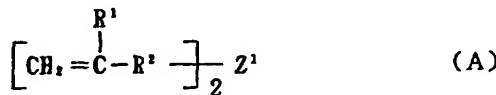
(81) 指定国 (国内): DE, JP, US.

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高岡和千代添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: GEL-TYPE COMPOSITION, GEL-TYPE IONIC CONDUCTING COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME AS THE BASE AND BATTERIES AND ELECTROCHEMICAL ELEMENTS MADE BY USING THE COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: ゲル状組成物、それをベースとするゲル状イオン伝導性組成物、並びにそれを用いた電池及び電気化学素子



WO 01/00000 A1

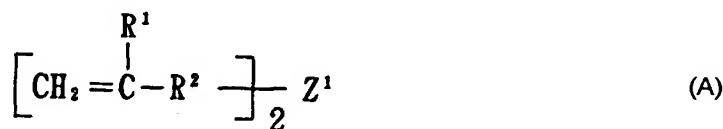
(57) Abstract: A gel-type composition comprising both a polymer obtained by reacting a linear polymer which comprises a compound of the general formula (A) and a compound of the general formula (B1) or (B2) and bears two hydrosilyl groups with a compound of the general formula (D) which bears three or more ethylenic double bonds and a solvent; gel-type ionic conducting compositions containing the gel-type composition as the base; and batteries and electrochemical elements made by using the ionic conducting compositions.

[続葉有]

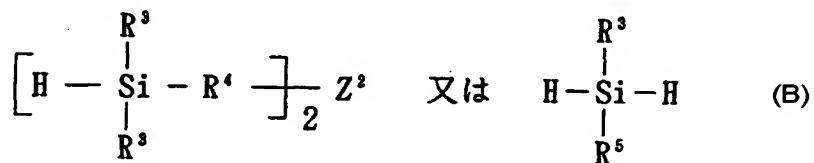


(57) 要約:

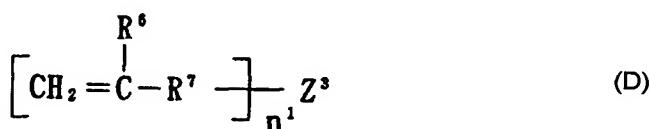
本発明により、式 (A) :



により表される化合物と、式 (B) :



により表される化合物との線状共重合体であってヒドロシリル基を 2 つ有する重合体に、エチレン性二重結合を 3 つ以上有する式 (D) :



により表される化合物を反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物、それをベースとするイオン伝導性組成物、並びにそれを用いた電池及び電気化学素子が提供される。

明細書

ゲル状組成物、それをベースとするゲル状イオン伝導性組成物、
並びにそれを用いた電池及び電気化学素子

5 技術分野

本発明は、ゲル状組成物、それをベースとするゲル状イオン伝導性組成物、並びにそれを用いた電池及び電気化学素子に関する。より詳しくは、本発明は、ブロック重合体を含むゲル状組成物、それをベースとするゲル状イオン伝導性組成物、並びにそれを用いた電池及びコンデンサーに関する。

10

背景技術

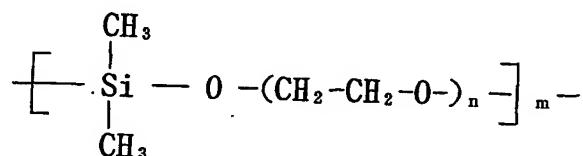
イオン伝導性材料は、一次電池、二次電池、太陽電池、コンデンサー、センサー、エレクトロクロミック表示素子など各種の電池や電気化学素子に用いられている。近年の電子工業分野では、各種電子部品の高性能化が更に追求されると共に、その小型化や薄層化が益々進行しているため、電池や電気化学素子に使用されるイオン伝導性材料自体についても、それに即した改良が望まれている。また、従来から液体又は流体の形態で使用されるイオン伝導性材料には、液漏れによる周辺部の損傷などの問題が存在している。

このような課題に対処するため、最近では高分子電解質やゲル電解質などといった固体電解質材料が提案されている。これらは、比較的高いイオン伝導性、広い電位窓、良好な薄膜形成性、柔軟性、軽量性、弾性、透明性等の優れた特徴を持っている。これらのうち、高分子電解質に特有な柔軟性や弾性などの特性は、多くの電極活物質が作動中にその体積を変化させるリチウム2次電池では、その体積変化を吸収し得るので、特に重要である。また、高分子電解質やゲル電解質には、電極材料の脱離に起因する繰り返し使用時の電池容量の低下や正負極材料の短絡を防止する能力もあると言われている。

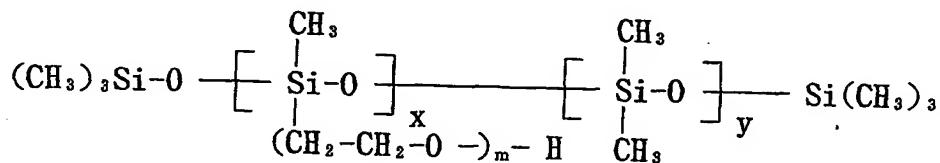
特公昭61-23944号公報には、このような高分子電解質に使用するための有機高分子化合物として、一次元構造のポリアミド系樹脂が言及されているが、具体的にはいかなるポリアミド系樹脂も開示されていない。

また、Advanced Materials, 10, 439 (1998) には、ポリオキシエチレン；ポリオキシエチレンとポリシロキサンとの複合物；ポリオキシエチレンとポリフオスファゼンとの複合物；ポリオキシエチレンを構造単位に持ちかつエポキシ基やイソシアナート基、更にはシロキサン構造を有する架橋構造のポリマー；などが
5 紹介されている。特に、ポリオキシアルキレン基とポリシロキサン構造を有する架橋構造のポリマーは低温特性が優れていることから、注目される高分子電解質である。

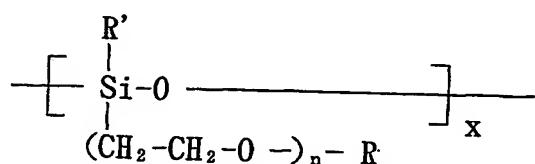
このようなポリオキシアルキレン基とポリシロキサン構造単位を有する高分子電解質用のポリマーとして、J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 22, 659 (1984)
10 には、



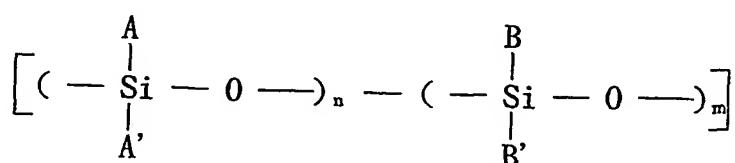
15 が開示されている。また、Solid State Ionics, 15, 233 (1985) には、



20 が開示され、特開昭63-136409号公報には、

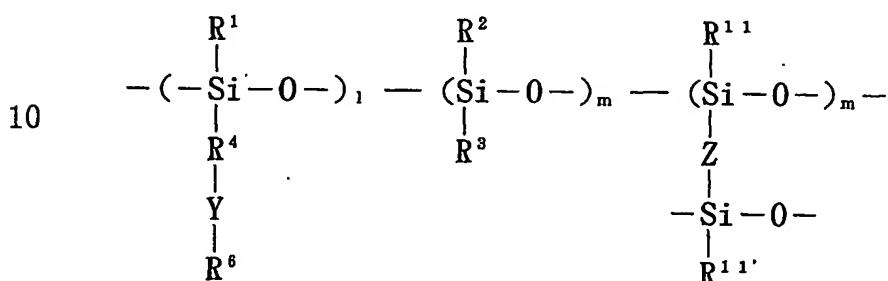


25 が開示され、そして特開平8-78053号公報には、式：



で表されるシリコーン系化合物であって、A及びA'がアルキル基であり、B及び/又はB'がオキシアルキレン鎖である化合物が開示されている。これらポリマーは、いずれもポリシロキサン主鎖の側鎖にポリオキシアルキレン鎖を有するに過ぎない。

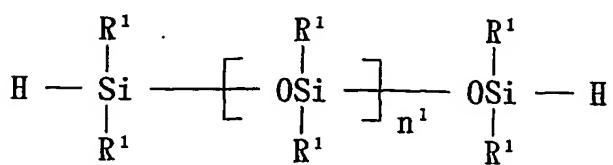
5 特公平8-21389号公報には、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を有する有機基を側鎖として及び／又は架橋部として有するポリシロキサン架橋硬化体が開示され、特公平6-35545号公報には、



で表されるポリシロキサン架橋硬化体であって、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 及び $R^{11'}$ がアルキル基、アルコキシル基又はアリール基であり、 R^4 がアルキレン基、オキシアルキレン基又はオキシカルボニルアルキレン基であり、 R^5 が水素原子又はアルキル基であり、 Y がオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基であり、 Z が両末端がオキシアルキレン基、ポリオキシアルキレン基又はポリシロキサン構造を有する基である硬化体が開示されている。

20 しかしながら、これらはいずれも、ポリマー自体の安定性に問題があったり、電極材料の脱離を抑えかつ薄層化を可能とする架橋構造体が得られなかったり、十分なイオン伝導性が得られないなどの問題があり、未だ実用化には至っていない。

これら課題を解決し得るイオン伝導性組成物として、国際出願PCT/JP92-9105707は、2つのヒドロシリル基を有する



の化合物と 2 つのエチレン性二重結合を有する化合物とのヒドロシリル化反応によって得られる線状交互共重合体をやはりヒドロシリル化反応を利用して架橋させた重合体をゲル化させて得られる、ゲル状イオン伝導性組成物を記載している。

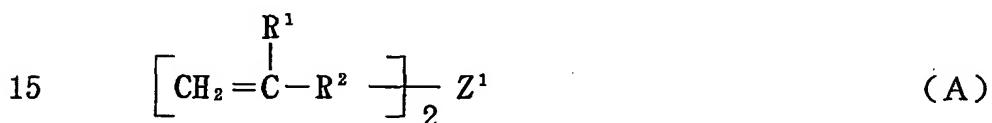
しかし、これらポリシロキサン骨格を有する重合体をベースとするイオン伝導性組成物は、存在する電解質と除去不能な微量の水との反応により発生する酸によって、又は加熱による電解質自体の分解生成物によって、ポリシロキサン骨格が分解されて劣化するという欠点を有することが明らかとなった。

本発明の課題は、安定なゲル状組成物、それをベースとするゲル状イオン伝導性組成物、並びにそれを用いた電池及び電気化学素子を提供することにある。

10

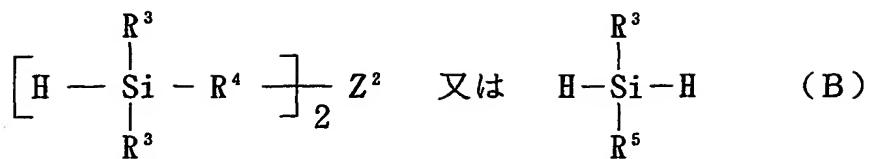
発明の開示

第 1 の側面では、本発明は、式 (A) :



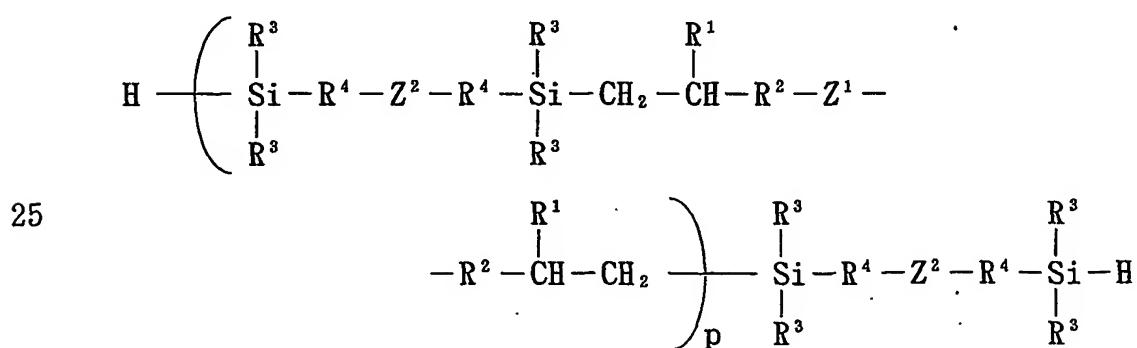
〔式中、 R^1 は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 R^2 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、置換若しくは無置換の炭素数 7 ~ 21 のアリールアルキレン基、ジアルキル (ポリ) シリレン基、ジアリール (ポリ) シリレン基、又は直接結合を示し、そして、 Z^1 は、ポリオキシアルキレン基、(ポリ) カーボネート基、(ポリ) エステル基、炭素数 1 ~ 36 のアルキレン基、ヘテロ原子数 1 ~ 6 で炭素数 1 ~ 30 のヘテロ原子含有有機基、ポリアクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される 2 価基、又は直接結合を示す。〕

により表される化合物〔以下、化合物 (A) という〕と、式 (B) :

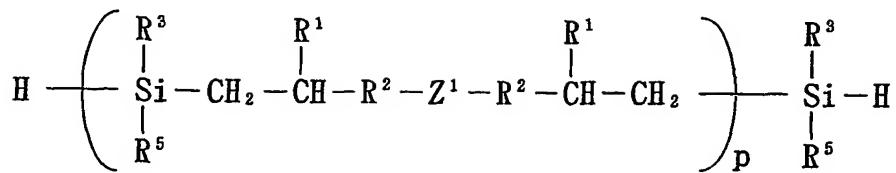


5 [式中、 R^3 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアル
キル基、置換若しくは無置換の炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、又は置換若しく
若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数
6 ~ 20 のアリーレン基、置換若しくは無置換の炭素数 7 ~ 21 のアリールアル
キレン基、ジアルキル（ポリ）シリレン基、ジアリール（ポリ）シリレン基、又
10 は直接結合を示し、 R^5 は、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 18 のアルキル基、
置換若しくは無置換の炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、又は置換若しくは無置換
の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、そして、 Z^2 は 2 倍の連結基であって、
二置換二価ケイ素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、
置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、ヘテロ原子数 1 ~ 6 で炭
15 素数 1 ~ 30 のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、
ポリオキシアルキレン基、（ポリ）カーボネート基、（ポリ）エステル基、ポリ
アクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される基、又は直接結合を示
す。]

により表される化合物〔以下、化合物（B）という〕との線状共重合体であって
20 末端にヒドロシリル基を 2 つ有する式（C）：



又は



5

(C)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Z^1 及び Z^2 は上で定義した通りであり、 p は 1～100 の整数である。〕

により表される線状共重合体〔以下、線状共重合体 (C) という〕に、化合物 (A) 10 及び／又は化合物 (B) の存在下又は不存在下で、エチレン性二重結合を 3 つ以上有する式 (D) :



15

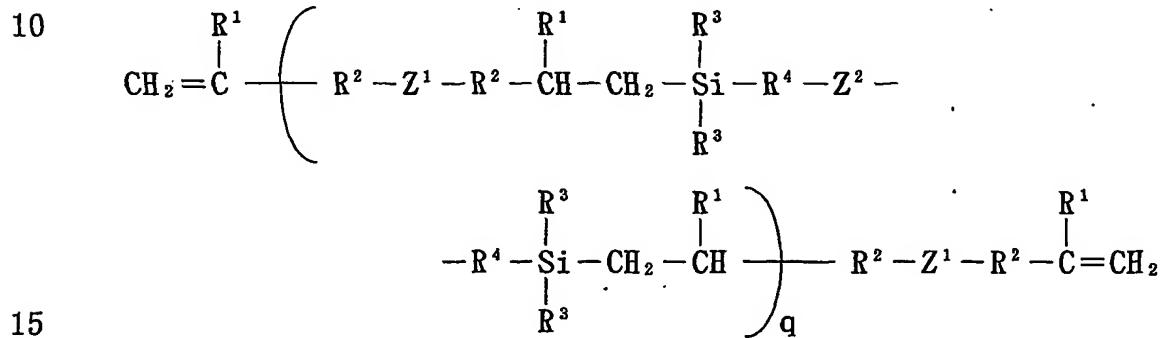
〔式中、 R^6 は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリール基を示し、 R^7 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリーレン基、置換若しくは無置 20 換の炭素数 7～21 のアリールアルキレン基、ヘテロ原子数 1～6 で炭素数 1～30 のヘテロ原子含有アルキレン基、又は直接結合を示し、 n^1 は 3 以上の整数であり、そして、 Z^3 は n^1 と同じ価数を持つ連結基であって、炭素原子、炭素数 1～18 のアルキニル基、炭素数 1～12 のアルカンポリイル基、ケイ素原子、一置換 3 価ケイ素原子、炭素数 1～300 の脂肪族基、ヘテロ原子数 1～50 で 25 炭素数 1～100 のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、オキシリン酸基、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される基、又は直接結合を示す。〕

により表される化合物〔以下、化合物 (D) という〕を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物を提供する。

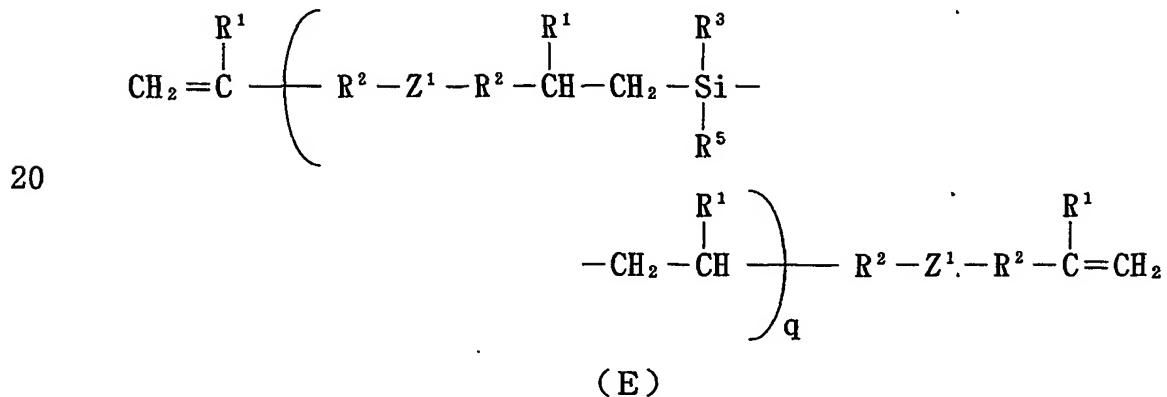
この側面の別の態様では、本発明は、化合物（A）、化合物（B）及び化合物（D）を同時に付加反応させて得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物を提供する。

この側面の更に別の態様では、本発明は、化合物（B）と化合物（D）を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物も提供する。

第2の側面では、本発明は、化合物（A）と化合物（B）との線状共重合体であって末端にエチレン性二重結合を2つ有する式（E）：

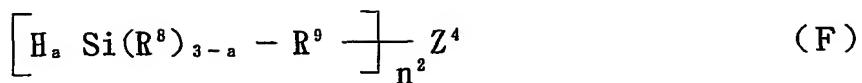


又は



25 [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Z^1 、及び Z^2 は上で定義した通りであり、qは1～100の整数である。]

により表される線状共重合体〔以下、線状共重合体（E）という〕に、化合物（A）及び／又は化合物（B）の存在下又は不存在下で、ヒドロシリル基を3つ以上有する式（F）：



[式中、 R^8 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリール基を示し、 R^9 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリーレン基、置換若しくは無置換の炭素数 7～21 のアリールアルキレン基、ヘテロ原子数 1～6 で炭素数 1～30 のヘテロ原子含有アルキレン基、又は直接結合を示し、そして、 Z^4 は n^2 と同じ価数を持つ連結基であって、炭素原子、炭素数 1～18 のアルキニル基、炭素数 1～12 のアルカンポリイル基、ケイ素原子、一置換 3 価ケイ素原子、炭素数 1～30 の脂肪族基、ヘテロ原子数 1～50 で炭素数 1～10.0 のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、オキシリン酸基、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される基、又は直接結合を示し、 a は互いに独立して 1～3 の整数を示し、そして n^2 は 1～30 の整数を示す。但し、 n^2 が 1 であるときは、 R^9 は直接結合を示し、かつ Z^4 は水素原子であるか又は R^8 と同じ意味を有する。いずれの場合も、Si 原子に結合する水素原子が分子内に少なくとも 3 つ存在する。] により表される化合物 [以下、化合物 (F) という] を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物を提供する。

この側面の別の態様では、本発明は、化合物 (A)、化合物 (B) 及び化合物 (F) を同時に付加反応させて得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物を提供する。

この側面の更に別の態様では、本発明は、化合物 (B) と化合物 (F) を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物も提供する。

第 3 の側面では、本発明は、上記のゲル状組成物をベースとするゲル状イオン伝導性組成物を提供する。

第 4 の側面では、本発明は、このゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池

及び電気化学素子も提供する。

第5の側面では、本発明は、このゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池及び電気化学素子の製造方法を提供する。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明の第1の側面において、式(A)においてR¹により示される炭素数1～18のアルキル基には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基等が含まれ、そして、炭素数6～20のアリール基には、例えば、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等が含まれる。好ましくは、R¹は水素原子、又は好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、最も好ましくは水素原子又はメチル基である。

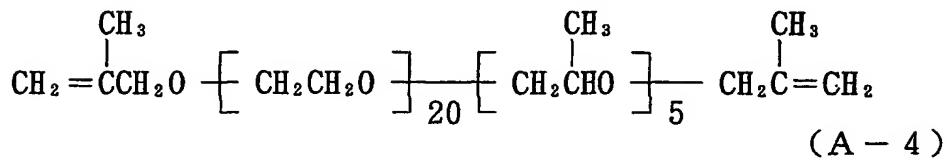
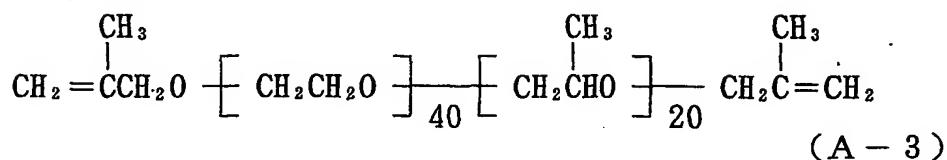
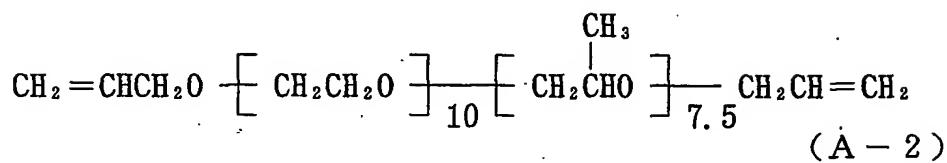
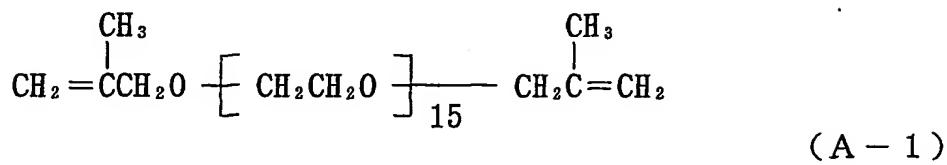
式(A)においてR²により示される炭素数1～18のアルキレン基には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、オクチレン基、ドデシレン基等が含まれ、炭素数6～20のアリーレン基には、例えば、フェニレン、トルイレン基、ナフチレン基等が含まれ、そして、炭素数7～21のアリールアルキレン基には、例えば、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルエチリデン基等が含まれる。R²により示されるジアルキル(ポリ)シリレン基のアルキル基は、好ましくは炭素数1～6を有し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が含まれ、ジアリール(ポリ)シリレン基のアリール基は、好ましくは炭素数6～10を有し、例えば、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等が含まれる。好ましくは、R²は炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基であり、最も好ましくはメチレン基、又は直接結合である。

式(A)においてZ¹により示されるポリオキシアルキレン基は、好ましくは炭素数1～6を有するアルキレンオキシドのポリマーから誘導される両末端が酸素原子の2価基であり、例えば、ポリ(オキシメチレン)、ポリ(オキシエチレン)、ポリ(オキシプロピレン)、ポリ(オキシブチレン)、ポリ(オキシペンチレン)、及びそれらの共重合体が含まれる。(ポリ)カーボネート基は、エチレングリコール又はプロピレングリコールのようなグリコール又はポリグリコ-

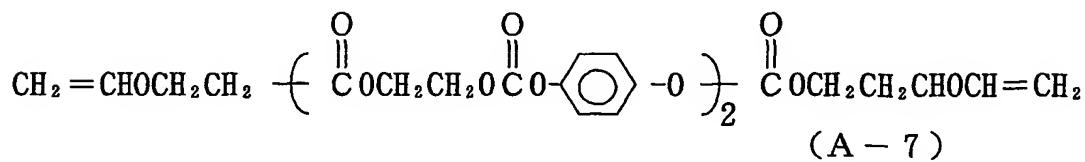
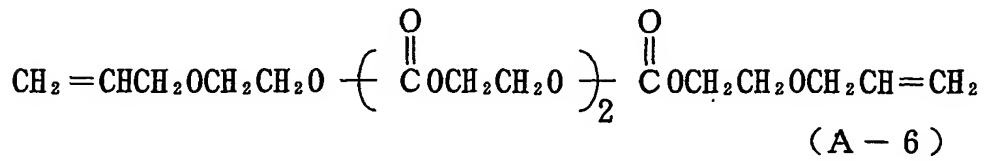
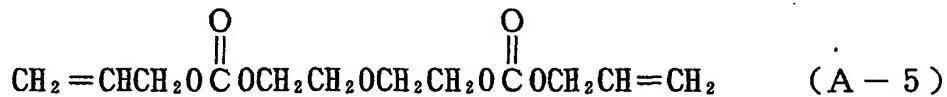
ル、又はフェニレンジオールのようなアリーレンジオール又はポリアリーレンジオールが $-O(CO)O-$ を介して連結した、両末端が酸素原子の2価基であり、グリコールは、好ましくは1～12、より好ましくは2～8、最も好ましくは2～6の炭素数を有し、アリーレンジオールは、好ましくは6～10、より好ましくは6～8、最も好ましくは6の炭素数を有する。(ポリ)エステル基は、グリコール酸、アジピン酸、フタル酸又はテレフタル酸のようなジカルボン酸と、エチレングリコール又はプロピレングリコールのようなグリコール又はポリグリコール、又はフェニレンジオールのようなアリーレンジオール又はポリアリーレンジオールとの脱水縮合によって得られる、両末端が酸素原子の2価基である。この場合のグリコール及びアリーレンジオールは、(ポリ)カーボネート基の場合と同様のものを使用できる。ヘテロ原子数1～6で炭素数1～30のヘテロ原子含有有機基は、ヘテロ原子として、酸素、硫黄又は窒素原子を含有する基であって、これらヘテロ原子は、炭素原子間に存在してエーテル、チオエーテル及び／又は2級アミノ基を形成しても、炭素原子上に存在してカルボニル、チオカルボニル及び／又はイミノ基を形成しても、それらの混合物であってもよい。従って、このヘテロ原子含有有機基にはアミド基も含まれる。また、このヘテロ原子含有有機基は、ハロゲンやシアノ基のような置換基を有していてもよい。ポリオキシアルキレン基、(ポリ)カーボネート基、(ポリ)エステル基、ヘテロ原子数1～6で炭素数1～30のヘテロ原子含有有機基、ポリアクリレート及びポリメタクリレートから誘導される2価基の分子量は、60～30,000、好ましくは100～10,000、より好ましくは200～5,000、最も好ましくは300～4,000である。好ましくは、 Z^1 は、300～4,000の分子量を有するポリオキシアルキレン基であり、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、又はそれらの共重合体である。

式(A)における R^1 、 R^2 、及び Z^1 が置換基を有する場合のそれら置換基には、塩素、フッ素及び臭素のようなハロゲン、及びシアノ基が含まれる。具体的な置換基を有する基には、トリフルオロプロピル基、クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、及び2-シアノエチル基のようなシアノアルキル基が含まれる。

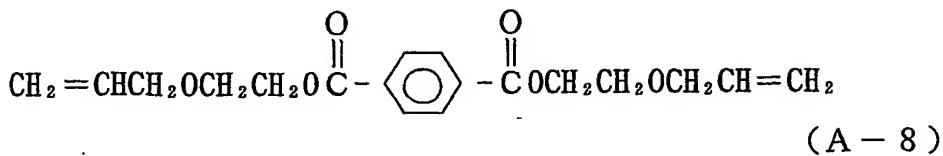
化合物 (A) の具体例としては、



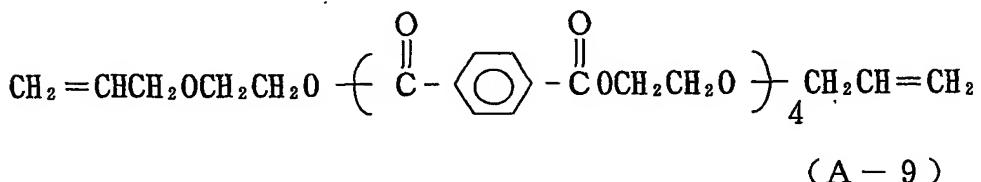
などの、両末端にエチレン性二重結合を有するポリオキシアルキレン；



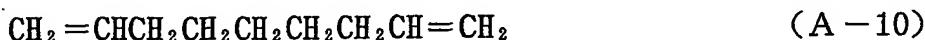
などの、両末端にエチレン性二重結合を有するポリカーボネート；



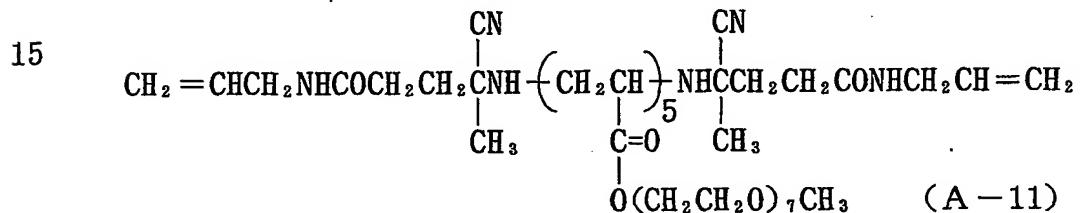
5



10 などの、両末端にエチレン性二重結合を有するポリエステル；

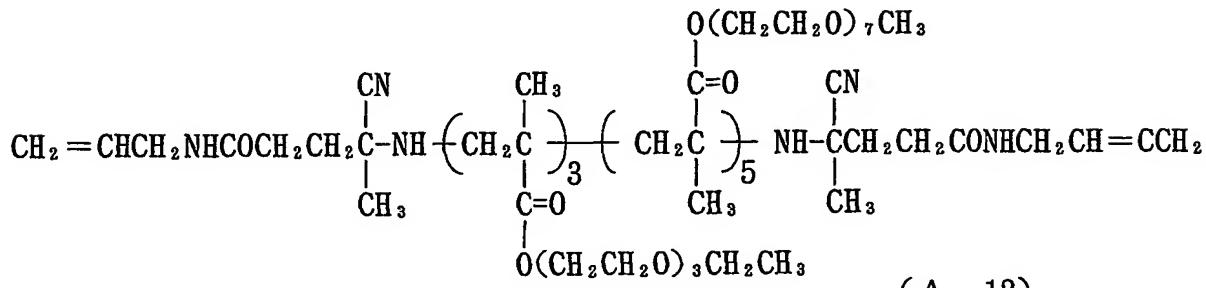


などの、両末端にエチレン性二重結合を有するアルキレン；



15 などの、両末端にエチレン性二重結合を有する化合物；そして

20



25

などの、両末端にエチレン性二重結合を有する化合物がある。

次に、式 (B) において R^3 により示される炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリール基の例は、式 (A) の R^1 について示したものと同様

である。 R^3 により示される炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基には、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が含まれる。好ましくは、 R^3 は炭素数 1 ~ 6、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

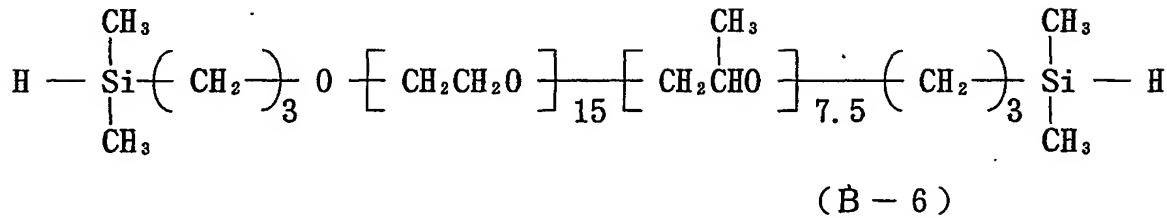
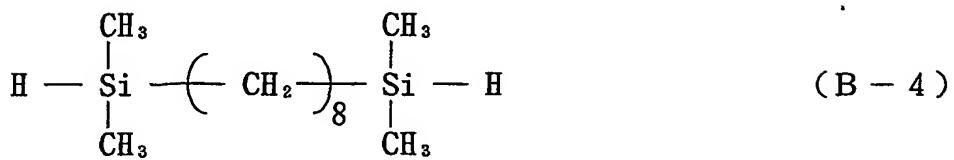
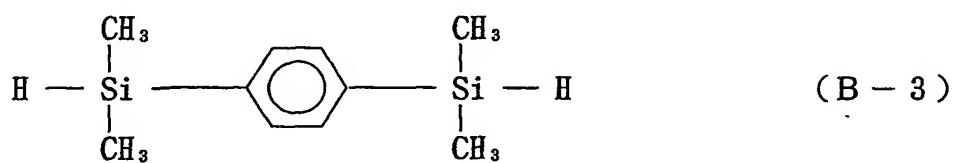
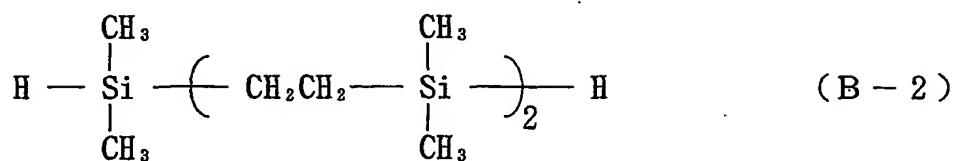
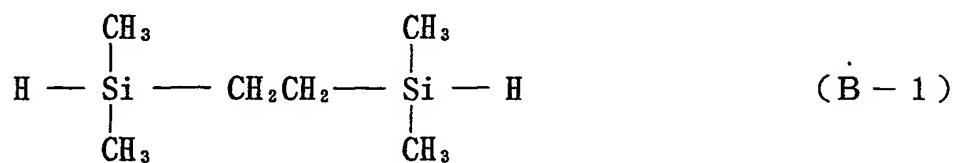
式 (B) において R^4 により示される炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、炭素数 7 ~ 21 のアリールアルキレン基、ジアルキル (ポリ) シリレン基及びジアリール (ポリ) シリレン基の例は、式 (A) の R^2 について示したものと同様である。好ましくは、 R^5 は炭素数 1 ~ 6、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、最も好ましくはメチレン基、又は直接結合である。

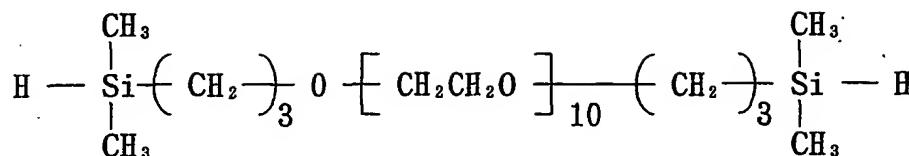
式 (B) の R^5 は、それにより表されるアルキル基の炭素数が 2 ~ 18 であることを除いて、 R^3 と同じ意味を有する。

式 (B) において Z^2 により示される二置換二価ケイ素原子の置換基には、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基が含まれ、好ましくは炭素数 1 ~ 6、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。従って、好ましい二置換二価ケイ素原子はジアルキルシリル基であり、最も好ましくはジメチルシリル基である。 Z^2 により示される炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基及び炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基の例は、式 (A) の R^2 について示したものと同様である。 Z^2 により示されるヘテロ原子数 1 ~ 6 で炭素数 1 ~ 30 のヘテロ原子含有有機基、ポリオキシアルキレン基、(ポリ)カーボネート基、及び (ポリ) エステル基の例は、式 (A) の Z^1 について示したものと同様である。これらにポリアクリレート及びポリメタクリレートを加えた 2 価基の分子量も、式 (A) の Z^1 について示したものと同様である。好ましくは、 Z^2 は、ジメチルシリル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基、フェニレン基、100 ~ 10,000 の分子量を有するポリ (オキシエチレン) 基、ポリ (オキシプロピレン) 基、及びそれらの共重合体のようなポリオキシアルキレン基、(ポリ) カーボネート基、及び (ポリ) エステル基である。

式 (B) における R^3 、 R^4 、 R^5 、及び Z^2 が置換基を有する場合のそれら置換基の例は、式 (A) における R^1 、 R^2 、及び Z^1 について示したものと同様である。

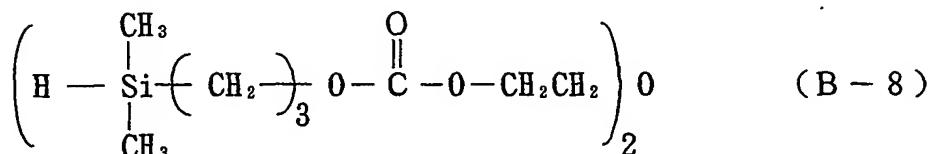
化合物 (B) の具体例としては、



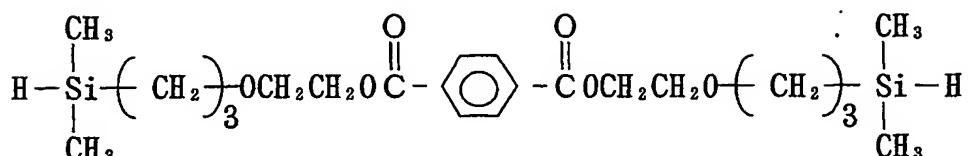


(B-7)

5



10



(B-9)

15 などの化合物がある。

式 (D) において R^6 により示される炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基の例は、式 (A) の R^1 について示したものと同様である。

式 (D) において R^7 により示される炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、及び炭素数 7 ~ 21 のアリールアルキレン基の例は、
20 式 (A) の R^2 について示したものと同様である。また、 R^7 により示されるヘテロ原子数 1 ~ 6 で炭素数 1 ~ 30 のヘテロ原子含有アルキレン基の例は、式 (A) の Z^1 について示したもののはか、アルキル-ポリオキシアルキレン-アルキル基が含まれる。そのアルキル基には、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基のような炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が含まれ、具体的には、メチル-25 ポリ (オキシエチレン) -メチル、メチル-ポリ (オキシプロピレン) -メチル、メチル-ポリ (オキシエチレン) -プロピル、エチル-ポリ (オキシブチレン) -エチル、エチル-ポリ (オキシペンチレン) -プロピル、及びそれらの共重合体が含まれる。

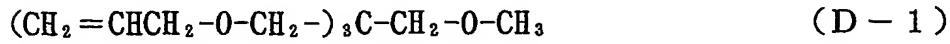
式 (D) において Z^3 により示される炭素数 1 ~ 18 のアルキニル基には、メ

チル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、オクチル基、ドデシニル基等が含まれる。炭素数1～12のアルキニル基が好ましく、炭素数1～6のアルキニル基がより好ましい。Z³により示される炭素数1～12のアルカンポリオキシ基には、1,2,3-プロパントリオキシ基、1,2,3,4-ブタンテトラオキシ基、1,2,3,4,5,6-ヘキサンヘキサオキシ等が含まれる。Z³により示される一置換3価ケイ素原子には、例えば、式≡Si-アルキルが含まれ、このアルキル基は、炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。従って、≡Si-アルキルの最も好ましい具体例としては≡Si-CH₃を挙げることができる。Z³により示されるヘテロ原子数1～50で炭素数1～100のZ³について使用される“ヘテロ原子含有有機基”という用語は、ヘテロ原子として、酸素、硫黄又は窒素原子を含有する脂肪族又は芳香族の基を意味する。これらヘテロ原子は、炭素原子間に存在してエーテル、チオエーテル及び/又は2級アミノ基を形成しても、炭素原子上に存在してカルボニル、チオカルボニル及び/又はイミノ基を形成しても、それらの混合物であってもよい。従って、このヘテロ原子含有有機基にはアミド基も含まれる。そのような基には；メチレンオキシメチニル基、メチレンオキシエチニル基、メチレンオキシプロピニル基、エチレンオキシプロピニル基、メチレンオキシエチレンオキシメチニル基、エメチレンオキシエチレンオキシエチニル基、プロピレンオキシエチレンオキシプロピニル基、フェニレンビス（メチルオキシエチル）基のような、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基又は炭素数8～22のアリーレンジアルキレン基がエーテル結合で炭素数1～6のアルキニル基と結合した基；トリオキソトリアジン基；及びそれらの酸素原子の一部が硫黄及び/又は窒素原子で置き換えられたものが含まれる。Z³により示されるベンゼンポリカルボキシ基には、ベンゼントリカルボン酸及びベンゼンテトラカルボン酸から誘導される基が含まれる。Z³により示されるポリオキシアルキレン、（ポリ）カーボネート及び（ポリ）エステルの例は、式（A）のZ¹について示したものと同様である。これらにポリアクリレート及びポリメタクリレートを加えたものの分子量も、式（A）のZ¹について示したものと同様である。

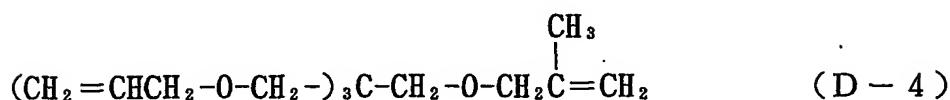
好ましくは、R⁶ は水素原子又はメチルであり、R⁷ は-CH₂OCH₂-、-CH₂OCH₂CH₂-、又は-CH₂OCH₂CH₂OCH₂-である。

具体例的な化合物 (D) には次のようなものがある。

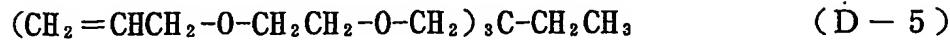
5



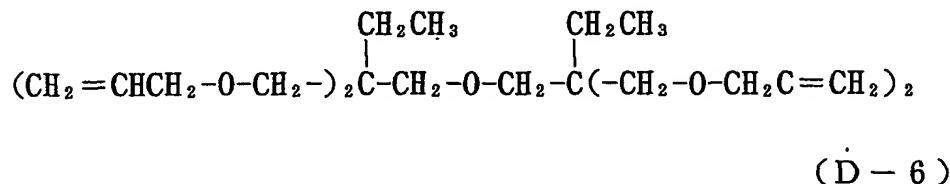
10



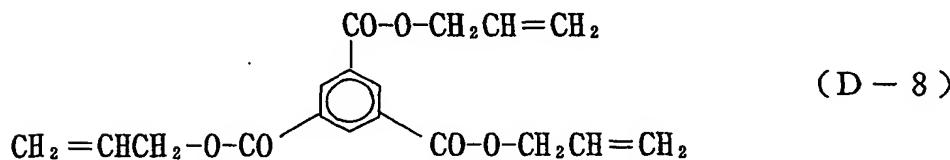
15

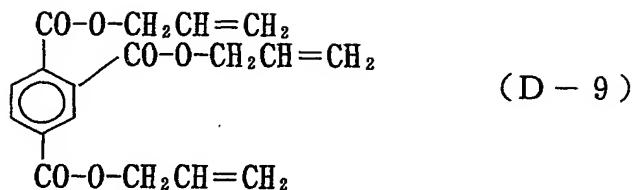


20

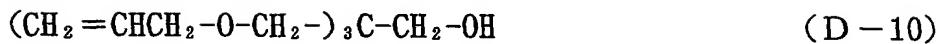


25





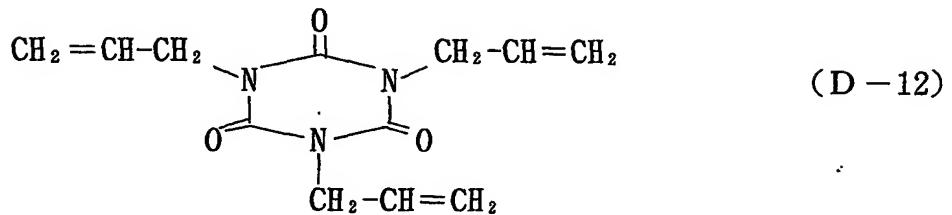
5



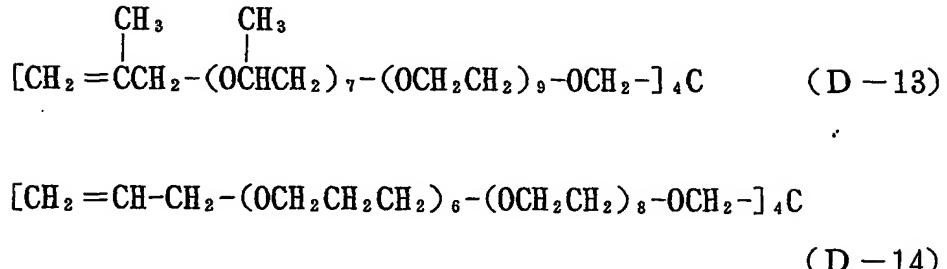
10



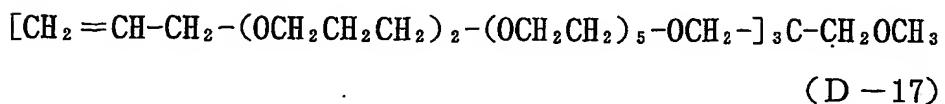
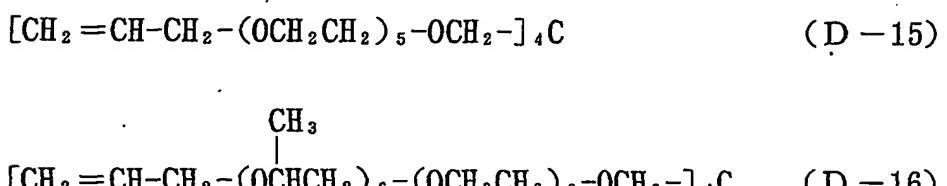
15

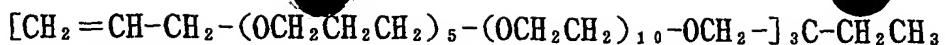


20

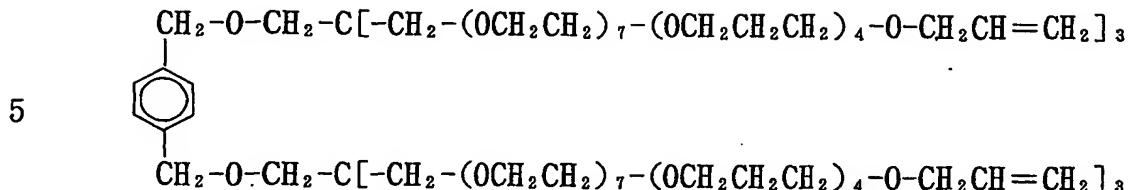


25

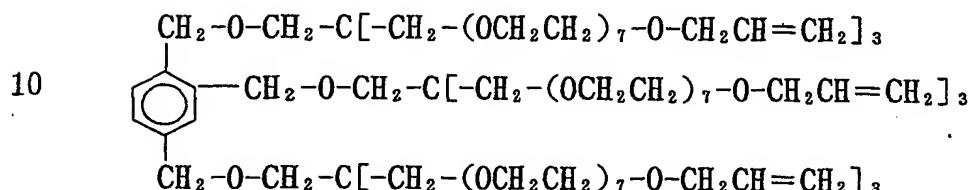




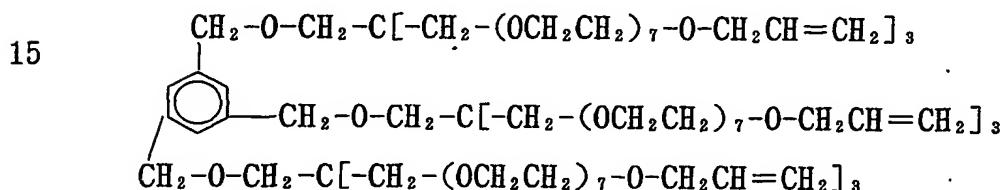
(D-18)



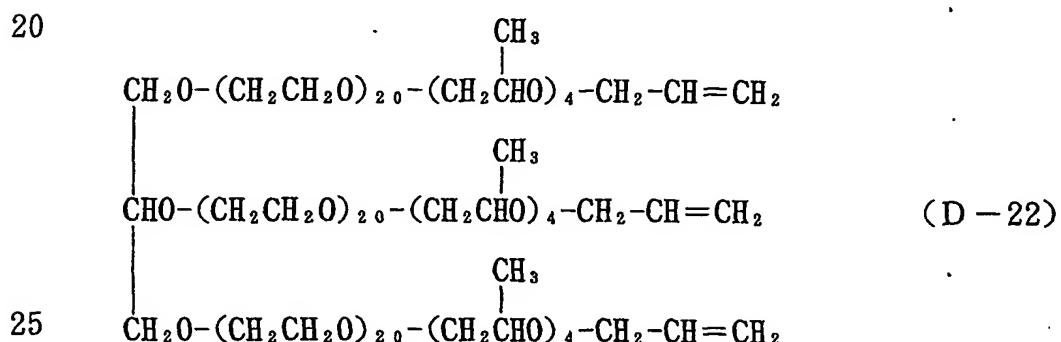
(D-19)



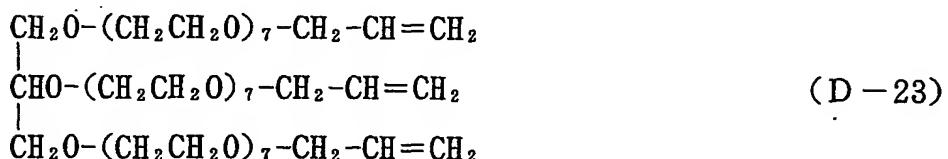
(D-20)



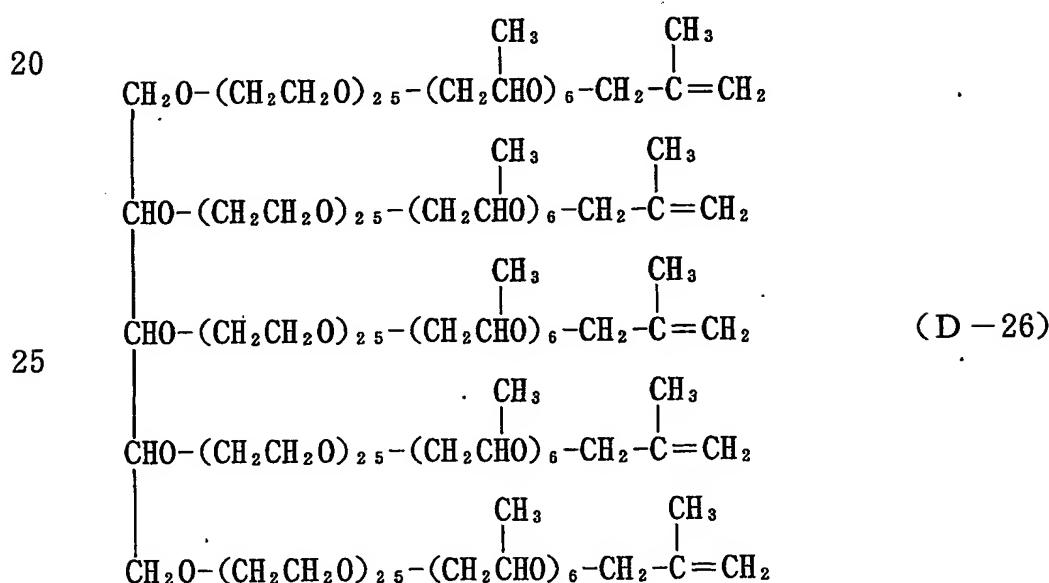
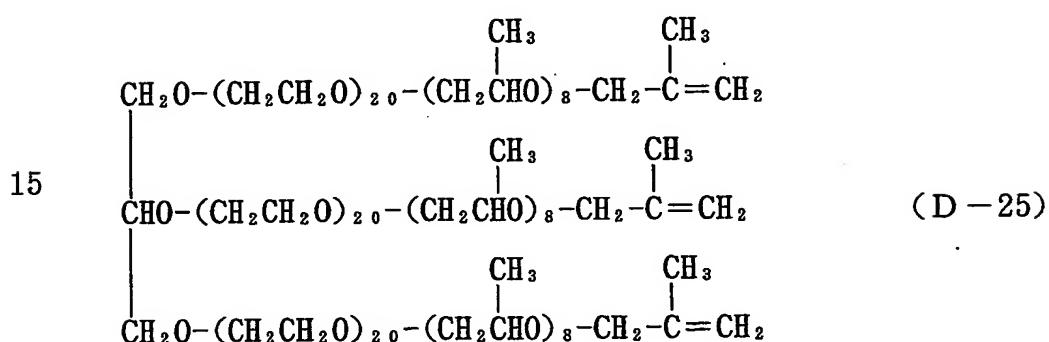
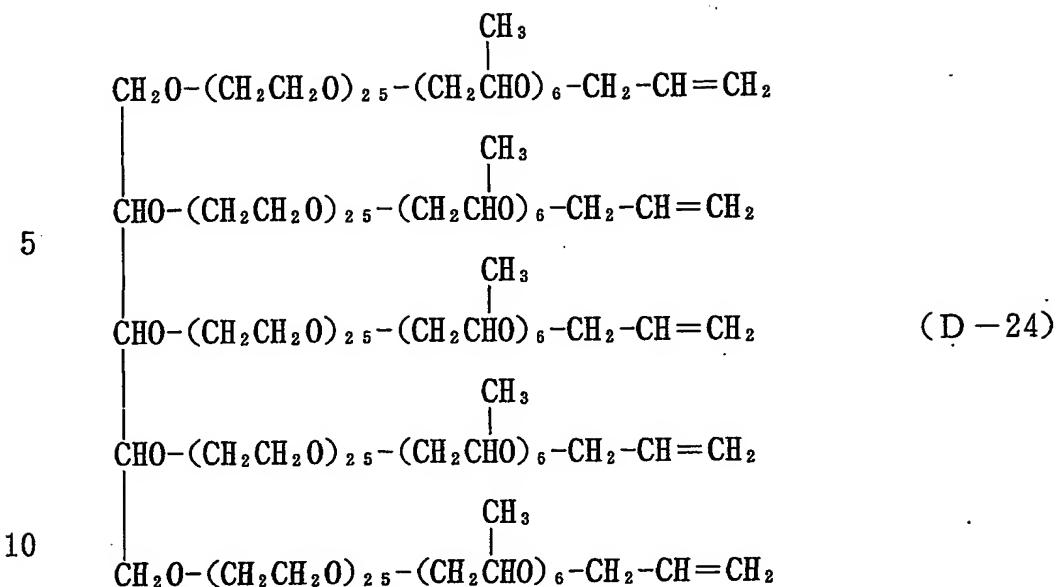
(D-21)



(D-22)



(D-23)

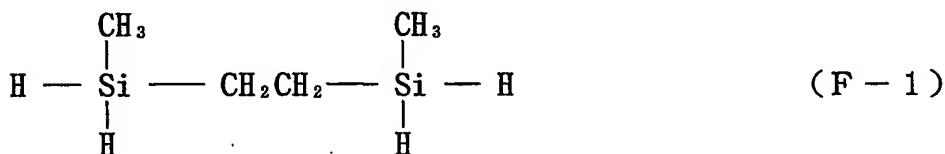


式 (F) において R° 、 R° 及び Z^4 により示される基の例は、 Z^4 の価数が 1 又は 2 価であり得ること、及び水素原子であるか又は R^8 と同じ意味を有し得ることを除いて、式 (D) のそれぞれ R^6 、 R^7 及び Z^3 について示したものと同様である。好ましい R^8 、 R^9 及び Z^4 も、式 (D) のそれぞれ R^6 、 R^7 及び Z^3 について示したものと同様である。

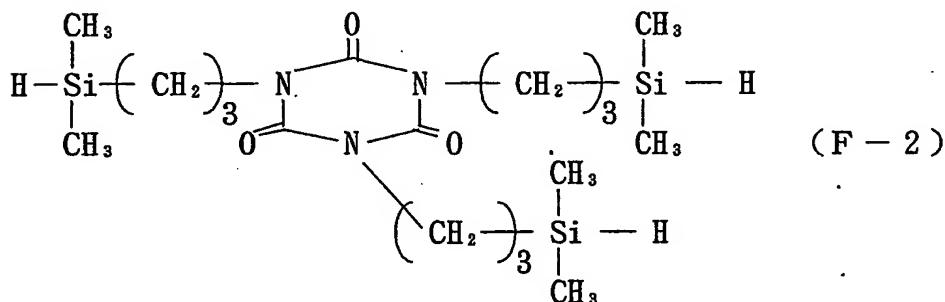
なお、 n^2 が 1 であるときは、 R^9 は直接結合を示し、かつ Z^4 は上記のように水素原子であるか又は R^8 と同じ意味を有する。この結果、化合物 (F) は、单一の Si 原子と少なくとも 3 つの水素原子からなる化合物をも包含する。

具体例的な化合物 (F) には次のようなものがある。

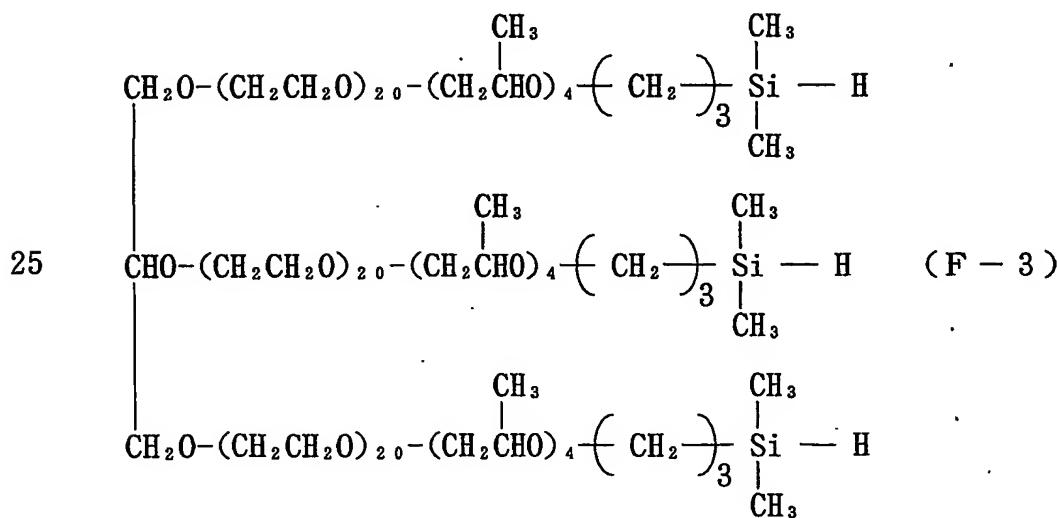
10

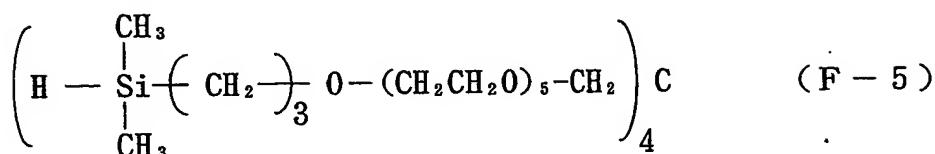
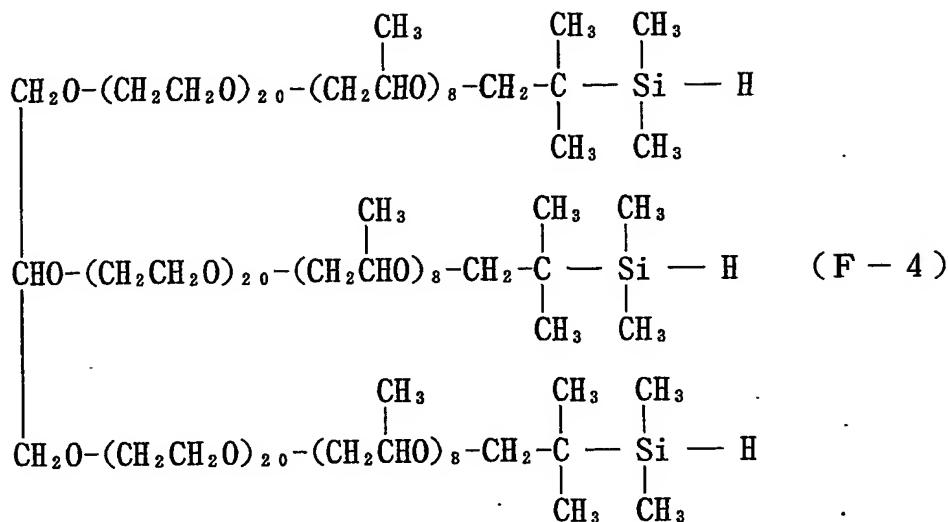


15

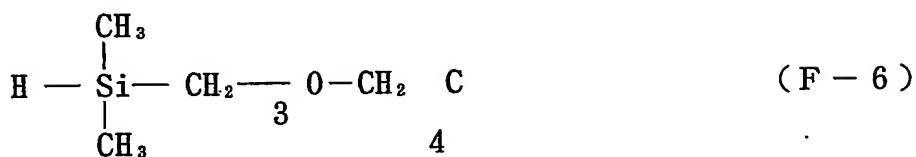


20

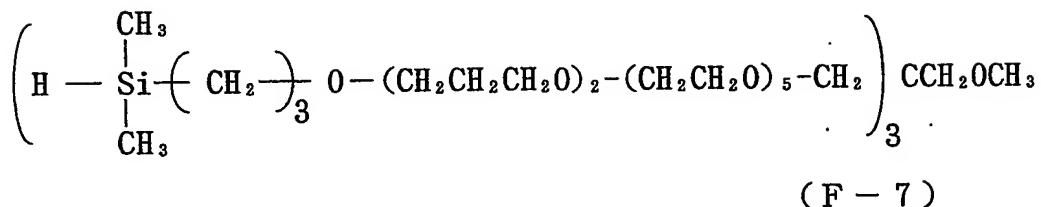




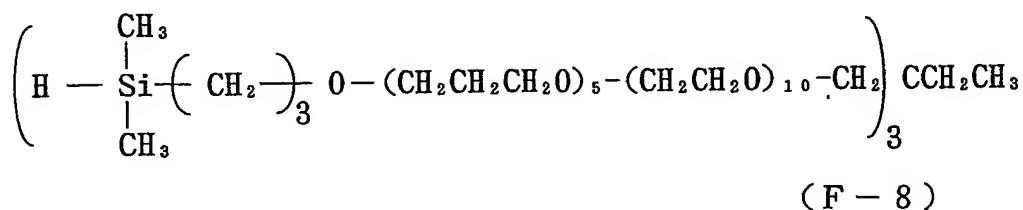
15

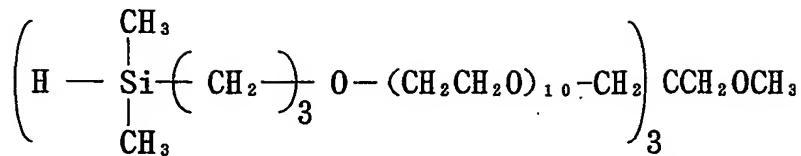


20



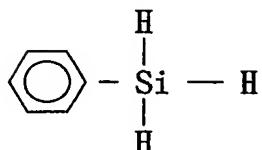
25





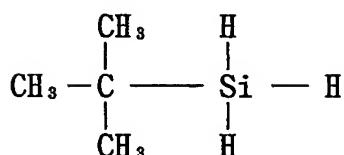
5

(F-9)



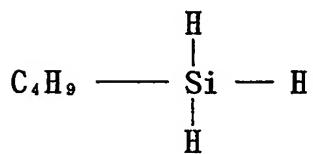
(F-10)

10



(F-11)

15



(F-12)

本発明の第1の側面では、化合物(A)は、過剰の化合物(B)と交互に付加反応して、末端に2つのヒドロシリル基を有する線状共重合体(C)を形成する。

20 例えれば、化合物(A)を1モル、化合物(B)を2モル反応させると、B A Bの平均構造を有する線状共重合体(C)が1モル生成する。更に化合物(A)を2モル、化合物(B)を3モル反応させるとB A B A Bの平均構造を有する線状共重合体(C)が1モル生成する。化合物(A)を3モル、化合物(B)を4モル反応させるとB A B A B A Bの平均構造を有する線状共重合体(C)が1モル生成する。

25 成する。

化合物(A)と化合物(B)の間の付加反応(ヒドロシリル化反応)は、反応速度の温度依存性が大きいことから、室温以下で混合し、加熱して反応を促進させることができる。これはヒドロシリル化反応の大きな利点であって、反応物を適当な粘性で混合し、成形した後加熱すれば、一挙に所望の形状の重合物が得ら

れる。この場合の加熱温度としては 50 °C から 150 °C 程度、好ましくは 60 °C から 120 °C 程度である。このヒドロシリル化反応には触媒が使用される。触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の化合物が知られている。しかし、電池用には、迅速に反応が進行するための 5 高い活性を有すること、反応生成物と 2 次反応を起こさないこと、電池特性に影響を与えないこと等の条件が必要なので、特に白金化合物が有用である。白金化合物の例としては、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の坦体に固体白金を担持させたもの、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金アルコラート触媒等が使用で 10 きる。ヒドロシリル化反応の際、白金触媒は白金として 0.0001 重量% から 0.1 重量% 程度添加される。

得られる線状共重合体 (C) の分子量は、1000 以上であり、好ましくは 3,000 ~ 100,000 である。

この線状共重合体 (C) に化合物 (D) を反応させると、線状共重合体 (C) のヒドロシリル基と化合物 (D) のエチレン性二重結合の間に付加反応が起こって、本発明の架橋型共重合体が生成する。

この重合体は、線状共重合体 (C) を基本単位として、エチレン性二重結合を 3 個以上有する化合物 (D) を介してネットワーク構造を形成でき、溶媒を含むとゲル状組成物となる。

20 本発明の第 1 の側面の架橋型共重合体の架橋密度は、線状共重合体 (C) の分子量によりある程度決定されるが、線状共重合体 (C) と化合物 (D) が、式：

$$0.5 \leq [(D \text{ のモル数} \times D \text{ の価数}) / (C \text{ のモル数} \times 2)] \leq 1.5 \quad (I)$$

に従う場合、特に、式 (I) の下限が 0.8 で上限が 1.2 である場合に好ましい 25 架橋密度の共重合体が得られる。また、化合物 (A)、化合物 (B)、及び化合物 (D) を一挙に反応させることにより線状共重合体 (C) を経由しないで本発明の架橋型共重合体を得る場合には、それら化合物が、式：

$$0.4 \leq [A \text{ のモル数} / B \text{ のモル数}] \leq 1.2 \quad (II)$$

及び

$$0.05 \leq [(D \text{のモル数} \times D \text{の価数}) / (B \text{のモル数} \times 2)] \leq 1.0 \quad (\text{III})$$

に同時に従う場合、特に、式 (II) の下限が 0.6 で上限が 1.0 でありかつ式

5 (III) の下限が 0.1 で上限が 0.6 である場合に好ましい架橋密度の共重合体が得られる。

化合物 (A)、化合物 (B)、及び化合物 (D) はそれぞれ 2 種以上用いても良い。また、線状共重合体 (C) に化合物 (D) を反応させる際に、化合物 (A) 及び／又は化合物 (B) を追加してもよい。

10 得られる架橋型共重合体中に存在する溶媒としては、水、塩化チオニル、塩化スルフリル、液体アンモニア等の無機溶媒、チオフェン、硫化ジエチル等の硫黄化合物、アセトニトリル、ジエチルアミン、アニリン等の窒素化合物、酢酸、酪酸等の脂肪酸、及びこれらの酸無水物、エーテル、アセタール、シクロヘキサンなどのケトン、エステル、フェノール、アルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ジメチルポリシロキサンなどが使用できる。特に、リチウム二次電池用には、精製したジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカルボニル結合を有するエステル系化合物、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、
15 1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシエタン、1,3-ジオキサン等のエーテル系化合物等を単独で或いは混合して使用することができる。電気二重層コンデンサーや電解コンデンサーでは、精製したプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、スルホラン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等を単独或いは混合して使用することができる。これら溶媒は、本発明のゲル状組成物中に、1～99 重量%、好ましくは 50～99 重量%、より好ましくは 80～97 重量% の量で存在する。これら溶媒のうちヒドロシリル化反応を阻害しないものは、ゲル状組成物の製造時に加えるのが好ましい。

なお、ヒドロシリル化反応を阻害する溶媒として、水やアルコール等を挙げることができる。

この側面の別の態様では、本発明は、化合物（B）と化合物（D）を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物も提供する。この場合、化合物（B）中のSi原子に結合した水素原子のモル数と化合物（D）中のエチレン性二重結合のモル数が一致するようなモル比で反応させるのが好ましい。

本発明の第2の側面では、過剰の化合物（A）が化合物（B）と交互に付加反応して、末端に2つのエチレン性二重結合を有する線状共重合体（E）を形成する。例えば、化合物（A）を2モル、化合物（B）を1モル反応させると、ABAの平均構造を有する線状共重合体（E）が1モル生成する。更に化合物（A）を3モル、化合物（B）を2モル反応させるとABAABAの平均構造を有する線状共重合体（E）が1モル生成する。反応条件、線状共重合体（E）の分子量等は、本発明の第1の側面と同様である。

この線状共重合体（E）に化合物（F）を反応させると、線状共重合体（E）のエチレン性二重結合と化合物（F）のヒドロシリル基の間に付加反応が起こって、本発明の架橋型共重合体が生成する。

この重合体は、線状共重合体（E）を基本単位として、ヒドロシリル基を3個以上有する化合物（F）を介してネットワーク構造を形成でき、溶媒を含むとゲル状組成物となる。架橋型共重合体中に存在し得る溶媒の例も、本発明の第1の側面と同様である。

本発明の第2の側面の架橋型共重合体の架橋密度は、線状共重合体（E）の分子量によりある程度決定されるが、第1の側面の架橋型共重合体について言及した線状共重合体（C）と化合物（D）のモル比に関する等式（I）～（III）が、線状共重合体（E）と化合物（F）に関してもそのまま当てはまる。

化合物（A）、化合物（B）、及び化合物（F）はそれぞれ2種以上用いても良い。また、線状共重合体（E）に化合物（F）を反応させる際に、化合物（A）及び／又は化合物（B）を追加してもよい。

この側面の別の態様では、化合物（A）と化合物（E）を付加反応させること

によって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物も提供する。この場合、化合物（A）中のエチレン性二重結合のモル数と化合物（F）中のS i 原子に結合した水素原子のモル数が一致するようなモル比で反応させるのが好ましい。

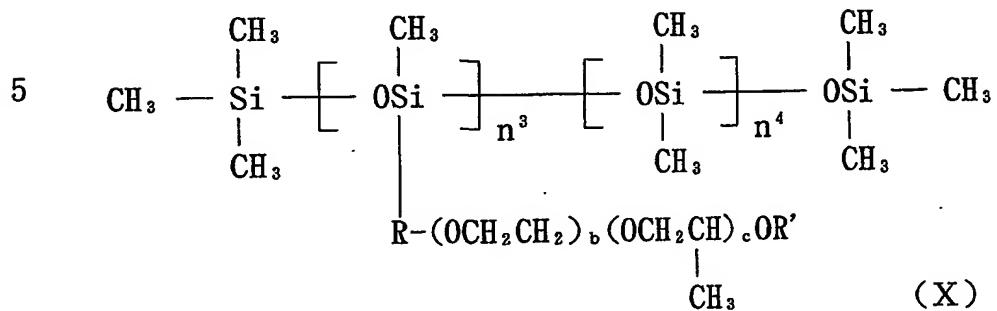
本発明の第3の側面では、こうして得られる第1及び第2の側面のゲル状組成物を使用して形成されるゲル状イオン伝導性組成物が提供され、そのゲル状イオン伝導性組成物の力学的特性やイオン伝導性を良好な状態に保つには、溶媒の量は、好ましくは30～99重量%、より好ましくは50～98重量%、最も好ましくは60～95重量%である。この時、ゲル電解質層の貯蔵弾性率は3000パスカル以上が好ましく、特に5000パスカル以上が好ましい。貯蔵弾性率とは、ゲルの力学的挙動を示す量であるが、勿論この周波数特性が大きくは変化せず、良好な形状安定特性と示すものがより好ましい。

本発明のゲル状イオン伝導性組成物は、上記重合体に電解質を混合し、必要に応じて、変性シリコーン、及びイオン伝導性組成物に慣用的に配合されるその他の成分を混合又は含浸させることにより製造される。また、重合体を得る前に、これら成分の全部又は一部を、重合反応体に配合し、残りを重合反応後に配合してもよい。例えば、線状共重合体と架橋剤化合物との反応前に配合しても良いし反応後に配合しても良い。また、配合前に一部を配合してから残りを配合することもできる。

本発明のゲル状イオン伝導性組成物中には、本発明の重合体は1～49重量%、好ましくは2～20重量%の量で存在する。

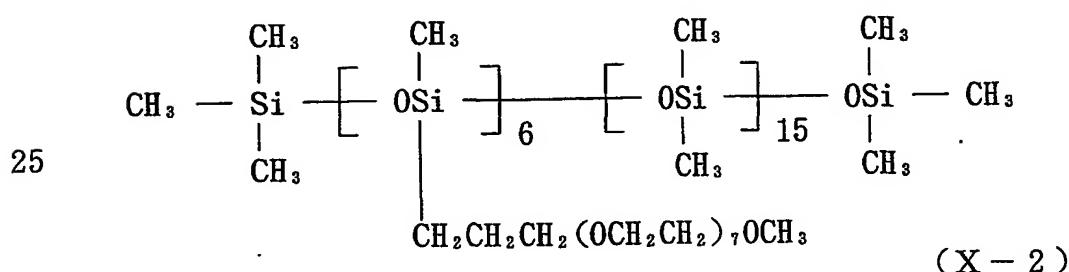
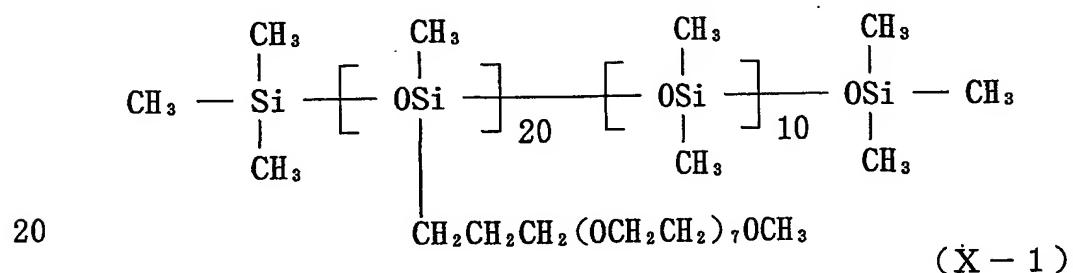
変性シリコーンとは、ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をポリエーテル基、ポリエステル基、アルコキシ基、アルコール基、カルボキシ基、エポキシ基含有基、アミノ基含有基、アルキル基、フェニル基等で置換したものを言う。変性基は、ペンドント状、直鎖状、片末端変性、両末端変性、両末端及び側鎖変性等の形で付加される。また、2種以上の置換基を持っていても良い。これらの粘性は40℃で10000cP以下であるが、好ましくは2000cP以下、更に好ましくは1000cP以下である。これら変性シリコーンは、本発明のゲル状イオン伝導性組成物中に0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%の量で混合される。

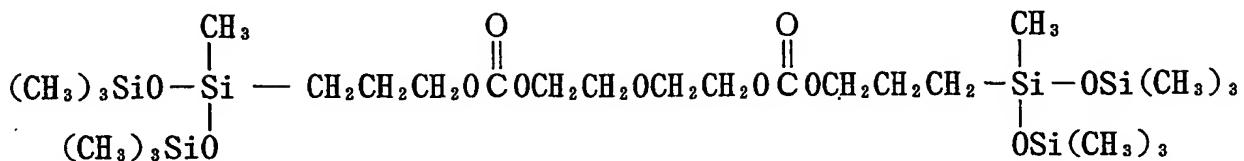
用いられる変性シリコーンとしては、特に、次式で示されるペンドント状に変性したポリエーテル変性シリコーン(X) :



10 [式中、Rは、互いに独立して、炭素数2~4のアルキル基(例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基)を示し、R'は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基)を示し、n³は1~30の整数を示し、n⁴は0~20の整数を示し、bは1~20の整数を示し、そしてcは0~20までの整数を示す。]

15 が好ましい。具体的には、





(X-3)

5

などの化合物が挙げられる。化合物(X-1)の粘度は回転粘度計であるB型粘度計(ローター番号2、回転数60r.p.m.、(株)東京計器製)で測定したところ、40°Cで17.3cPであった。

イオン伝導性組成物を構成するための電解質としては、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウムなどの各種フッ化物、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどの各種塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属過塩素化物、金属次亜塩素化物、金属酢酸塩、金属蟻酸塩、金属過マンガン酸物、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属チオ硫酸塩、金属チオシアン塩、更には、硫酸アンモニウム、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムなどのアンモニウム塩、LiCl、LiAlCl₄、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、及び/又はLiBPh₄ (ここでPhはフェニル基を示す)等のリチウム塩が含まれる。本発明のイオン伝導性組成物を、本発明の電気化学素子である電気二重層コンデンサーの電解質層として使用する場合には、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれる陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF⁶⁻、PF⁶⁻、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、X¹SO₃⁻、[(X¹SO₂)(X²SO₂)N]⁻、[(X¹SO₂)(X²SO₂)(X³SO₂)C]⁻及び[(X¹SO₂)(X²SO₂)YC]⁻から選ばれる陰イオンとからなる化合物が挙げられる。ここで、X¹、X²、X³及びYは電子吸引性基である。好ましくは、X¹、X²及びX³は各々独立して炭素数が1~6のパーカルオロアルキル基又

はペーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である。X¹、X² 及びX³ は各々同一であっても、異なっていても良い。また、本発明のイオン伝導性組成物を、電解コンデンサーの電解質層として使用する場合には、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンから選ばれる陽イオンと、ポリカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、これらポリカルボン酸のアルキルもしくはニトロ置換体、硫黄含有ポリカルボン酸、モノカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、オキシカルボン酸等の陰イオンとからなる化合物を挙げることができる。これら電解質は、本発明のイオン伝導性組成物中に、0.1～40重量%、好ましくは1～38重量%で存在する。

更に、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル等のポリアルキレンオキサイド化合物、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリフオスファゼン等のイオン導電性ポリマーも配合できる。

得られるゲル状イオン伝導性組成物は、形状安定性やイオン伝導性が優れかつ液漏れがないことが望ましく、この為にゲル強度の指標である高い貯蔵弾性率を有するのが好ましい。貯蔵弾性率とは、ゲルの力学的挙動を示す量であって、一定の大きさのゲルに周波数の異なる動的応力 (dynamic stress) を加えて、周波数の幅に対応する変位 (ひずみ、strain) の幅を測定するか、又は一定の変位幅をもたらす動的応力を測定することにより求められる。変位の測定は、例えば、レオメトリック社のRSA-IIで行なうことができ、動的応力の測定は、例えば、パーキンエルマー社のDMA-7で行なうことができる。貯蔵弾性率が大きいほどそのゲルは硬いとされる。例えば、水では10⁻²、ポリスチレンでは10¹⁰、そしてタングステンでは10¹²のオーダーである。

本発明の第4の側面では、このゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池及び電気化学素子が提供される。本発明において、電池には、一次及び二次電池が含まれる。また、電気化学素子には、太陽電池、コンデンサー、センサー、及びエレクトロクロミック表示素子などが含まれる。それらが動作するためには、イ

イオン伝導性は、室温で 10^{-3} S/cm 程度必要であると言われており、電解液自身のイオン伝導度の 50% 以上のイオン伝導性を保持するのが好ましい。特に -20°C 程度の低温時にそのイオン伝導性が低下すると、使用環境が制限されたりして好ましくない。

5 理論に拘束されることを望まないが、本発明の重合体は、従来のポリマーよりも規則正しい均一な分子構造により、電解質又は電解質と溶媒の両方を従来のものよりも安定に分散保持することが可能なため、良好な形状安定性とイオン伝導性を有する組成物を提供するものと考えられる。

第 5 の側面では、このゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池及び電気化
10 学素子の製造方法が提供される。

ゲル状イオン伝導性組成物を用いる電池の製造方法としては、予め電池の外殻を作製し、その後にその外殻内で加熱反応させてゲル状イオン伝導性組成物とする方法や、ゲル状イオン伝導性組成物を得てから電池を組み立てる方法など各種の方法がある。また、更にゲル状イオン伝導性組成物の形状保持性やシャットダ
15 ウン効果を向上させるために、熱可塑性樹脂から製造される多孔質フィルム、不織布、又は熱可塑性樹脂の粒子などを併用しても構わない。熱可塑性樹脂の多孔質フィルム又は不織布を使用する場合には、本発明のゲル状イオン伝導性組成物でこれらフィルム又は不織布を含浸する。

熱可塑性樹脂から製造される多孔質フィルムとは、例えばポリエチレン、ポリ
20 プロピレン等のフィルムを一軸延伸等に多孔質化したフィルムである。重量としては 5 g/m² から 30 g/m² 程度のものが利用される。

熱可塑性樹脂から製造される不織布シートとしては、まず電解質の保持性が優れており、更に作製される高分子或いはゲル電解質のイオン伝導性に対する抵抗性が低く、かつ電解質の保持性に優れたものが使用できる。不織布の製造方法としては湿式あるいは乾式のいずれも用いることができ、その目付量は 100 g/m² 以下で、好ましくは 5 から 50 g/m² である。使用される繊維材としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、テフロンなどであるが、特にこれらに限定される訳ではない。

熱可塑性樹脂の粒子とは、ポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン等の材料

を微粒子化したもので、その径は $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。このような微粒子は、乳化重合によって合成されたり、粉碎によって作製される。粒子の混合比率は 5 % から 50 % 程度が好ましい。またゲル状物中に粒子が存在している際に、熱圧にて一定形状に変形させてから、イオン伝導性組成物として

5 利用することもできる。

リチウム一次電池では、金属リチウムを負極として用い、正極として、フッ化黒鉛、 γ - β 型二酸化マンガン、二酸化硫黄、塩化チオニル、ヨウ素/ポリ(2-ビニルピリジン)、 Ag_2CrO_4 、五酸化バナジウム、 CuO 、 MoO_3 などを用いることができる。一次電池の電解液の代用として本発明のゲル状イオン伝導性組成物が用いられる。電池の形状としては、コイン型、円筒型、シート(ペーパー)型にして用いられる。

また、リチウム二次電池では、用いられる正極材料は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル型 LiMn_2O_4 、アモルファス状 V_2O_5 、 β - MnO_2 と Li_2MnO_3 の混合物、スピネル超格子構造の $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 、2,5-ジメルカプト-3,4-チアジアゾール等の有機ジスルフィド化合物などを正極活性物質として、これを粉末状にして、アセチレンブラックなどの導電剤、有機高分子化合物からなる増粘剤を加え正極材料となる。正極材料は正極集電体であるアルミニウム上に塗布され多孔質として用いられる。

負極材料は、金属リチウム、リチウム・アルミニウム合金、 $\text{Li} \cdot \text{Pb} \cdot \text{Cd} \cdot \text{In}$ 合金や、リチウム・黒鉛化合物、リチウム・難黒鉛化炭素化合物、リチウム・非晶質錫複合酸化物、非晶質コバルト置換窒化リチウムなどの負極活性物質を、それらが金属の場合はニッケル板などにメッキして、他の場合は正極材料と同様に粉末状にし、アセチレンブラックなどの導電剤、有機高分子からなる増粘剤を加えることにより調製される。後者のようにペースト状の場合は、銅などの集電板上に塗布され、多孔質となる。本発明のゲル状イオン伝導性組成物は、二次電池の電解液の代用として用いられる。二次電池の形状は、一次電池と同様にコイン型、円筒型、シート型にして用いられる。

また、上記のゲル状イオン伝導性組成物を用いる電気化学素子の製造方法としては、例えば、コンデンサーを例にすると、ほぼ電池の場合と同じであるが、コ

ンデンサーの一種である電気二重層コンデンサーでは、正極、負極とも炭素材料を主成分とする炭素質電極を用いることができる。炭素材料としては活性炭、カーボンブラック、ポリアセレン等が使用できる。炭素質電極には必要に応じて導電性を高めるために導電材を添加してもよく、有機バインダを加えて金属集電体上にシート状に成形されて集電体と一体化された電極を形成する。有機バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いることができる。また、金属集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の箔、網等が使用できる。正極として、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン等の弁作用金属からなる箔に粗面化のためのエッチング処理および誘電体被膜形成のための化成処理を施したものを使用し、負極として、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン等の金属箔を使用することもできる。

好ましい態様においては、本発明の電池及び電気化学素子は、予めその外殻（セル）を作製してからイオン伝導性組成物をその外殻内に流し込んだ後に重合又は架橋させて本発明のゲル状イオン伝導性組成物を生成させることにより製造される。本明細書において「イオン伝導性組成物」とは、化合物（A）や化合物（B）のような化合物、線状共重合体、及び／又は架橋剤化合物に溶媒及び電解質を配合することにより形成される組成物であって、未だゲル状になっていない組成物を意味する。より好ましい態様においては、イオン伝導性組成物は、化合物（A）と化合物（B）との付加反応によって得られる線状共重合体であって末端にヒドロシリル基を2つ有する重合体（C）、化合物（D）、溶媒及び電解質を含んでなる。別の好ましい態様においては、イオン伝導性組成物は、化合物（A）と化合物（B）との付加反応によって得られる線状共重合体であって末端にエチレン性二重結合を2つ有する重合体（E）、化合物（F）、溶媒及び電解質を含んでなる。更に別の態様では、イオン伝導性組成物は、化合物（B）、化合物（D）、溶媒及び電解質を含んでなるか、又は、化合物（A）、化合物（F）、溶媒及び電解質を含んでなる。

ゲル化は、加熱のほか、紫外線や電子線のような活性光線を照射することでも行うことができる。加熱でゲル化させるのが好ましい。加熱温度は、30～15

0 °C、好ましくは40～90 °Cである。ゲル化の進行が早すぎると、イオン伝導性組成物の初期粘度が高くなってしまい、生成するゲル状イオン伝導性組成物が電池や電気化学素子内部に均一に行き渡らないことがある。一般に、イオン伝導性組成物を調製した直後の粘度が25 °Cにおいて30 mPa・s以下で、その後5 6時間までの粘度上昇率が300 %以内であれば、セル内に均等にゲル状イオン伝導性組成物を生成させることができる。粘度上昇率は、調製直後の粘度をV₀、調製6時間経過後の粘度をV₆とした場合、次式数1で求められる。

$$\text{粘度上昇率 (\%)} = (V_6 - V_0) / V_0 \times 100$$

10 25 °Cにおける粘度上昇率を上記範囲内にするには、イオン伝導性組成物の溶液を調製した後のゲル化を抑制する重合抑制剤の使用が必要となる場合がある。使用できる重合抑制剤として、オルガノリン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ニトリル化合物、ハロゲン化炭素化合物、アセチレン化合物、スルホキシド化合物、アミン化合物、及びマレイン酸エステルを挙げることが出来る。このうち、15 アセチレン化合物、ニトリル化合物、及びマレイン酸エステルは、イオン伝導性組成物を電池や電気化学素子に組み込んだ場合に、それら電池や電気化学素子に悪影響を与えるにくいので、好ましい重合抑制剤である。重合抑制剤を添加する場合、その量は、イオン伝導性組成物の全重量を基準として、0.0001～1.0重量%である。

20 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例で使用される化合物(a-1)及び(a-2)は次の構造を有する。



実施例実施例 1

次の原料を混合した。

	化合物 (B-1)	0.379 g
5	化合物 (D-13)	4.621 g
	0.25% Pt触媒	2.08 g
	エチレンカーボネート	11.91 g
	ジエチルカーボネート	24.17 g
	LiPF ₆	6.8 g

10 これを 15 g/m² の目付量で厚み 30 μm の不織布に含浸し、50 °C で 1 時間加熱して、厚み 32 μm のゲル状イオン伝導性組成物 1 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 1 のイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 2

15 次の原料を混合した。

	化合物 (B-8)	1.015 g
	化合物 (D-16)	3.985 g
	0.25% Pt触媒	2.00 g
	エチレンカーボネート	11.93 g
20	ジエチルカーボネート	24.23 g
	LiPF ₆	6.8 g

これを 15 g/m² の目付量で厚み 30 μm の不織布に含浸し、50 °C で 1 時間加熱して、厚み 32 μm のゲル状イオン伝導性組成物 2 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 2 のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

25

実施例 3

次の原料を混合し、50 °C で 2 時間加熱することで、Pt 濃度 0.18% の触媒 1 を得た。

化合物 (D-16)	10.0 g
------------	--------

12.0% Pt触媒

0.15 g

次に、この触媒1を次のように室温下で素早く混合した。

化合物 (B-1)	0.259 g
触媒1	2.782 g
5 LiPF ₆	7.1 g
エチレンカーボネート	13.14 g
ジエチルカーボネート	26.68 g

これを厚さ2mmの密閉容器内に入れ、室温下でゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物3を得た。このゲル状イオン伝導性組成物3のイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

このゲル状イオン伝導性組成物3のリチウム二次電池用電解液としての性能を評価するため、市販のリチウム二次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、取り出した正極層、ゲル状イオン伝導性組成物3、取り出した負極層、及び金属銅を積層して、リチウム二次電池を作製した。この電池を0.1mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.7 mA h/cm^2 であった。

実施例4

次の原料を混合した。

化合物 (A-3)	1.766 g
20 化合物 (F-1)	0.034 g
0.25% Pt触媒	0.80 g
エチレンカーボネート	4.82 g
ジエチルカーボネート	9.78 g
LiPF ₆	2.8 g

これを厚さ2mmの密閉容器内でゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物4を得た。このゲル状イオン伝導性組成物4のイオン伝導度は $2.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 5

次の原料を混合し、窒素雰囲気下、80°Cで反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体（C-1）を合成した。

5	化合物（A-1）	793.4 g
	化合物（B-1）	206.6 g
	トルエン	1000 g
	0.25% Pt触媒	24.0 g

上記ブロック重合体（C-1）を次のように混合した。

10	ブロック重合体（C-1）	1.510 g
	化合物（D-3）	0.090 g
	0.25% Pt触媒	0.80 g
	エチレンカーボネート	4.89 g
	ジエチルカーボネート	9.92 g
15	LiPF ₆	2.80 g

これを厚さ2mmの密閉容器内に入れ、50°Cで1時間加熱することにより、ゲル状イオン伝導性組成物5を得た。このゲル状イオン伝導性組成物5のイオン伝導度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 6

実施例5に記載のブロック共重合体（C-1）を次のように混合した。

	ブロック重合体（C-1）	0.738 g
	化合物（D-16）	0.462 g
	0.25% Pt触媒	0.80 g
25	エチレンカーボネート	3.00 g
	ジエチルカーボネート	3.15 g

これを厚さ2mmの密閉容器内に入れ、50°Cで1時間加熱することにより、ゲル状組成物1を得た。

LiPF ₆	2.86 g
-------------------	--------

エチレンカーボネート	2.00 g
ジエチルカーボネート	7.15 g

更に、このゲル状組成物 1 に上記化合物を混合した溶液を加えて膨潤させ、平面上に展開して、ゲル状イオン伝導性組成物 6 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 6 のイオン伝導度は $3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

これを金属リチウム上に膜厚 25 ミクロンで塗布してゲル化させ、コバルト酸リチウムよりなる正極と合わせてシート状電池を作製した。この電池を 0.4 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.7 mAh/cm^2 であり、二次電池として作動した。

10

実施例 7

次の原料を混合し、窒素雰囲気下、80 °Cで反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体 (C-2) を合成した。

化合物 (A-2)	833.1 g
化合物 (B-1)	166.9 g
トルエン	1000 g
0.25% Pt触媒	24.0 g

一方、次の原料を混合し、50 °Cで2時間加熱することで、Pt濃度 0.38 %の触媒 2 を得た。

化合物 (D-16)	15.5 g
12.0% Pt触媒	0.50 g

次に、この触媒 2 を次のように室温下で素早く混合した。

ブロック重合体 (C-2)	0.786 g
触媒 2	0.427 g
エチレンカーボネート	5.26 g
ジエチルカーボネート	10.67 g
LiPF ₆	2.85 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、室温下でゲル化させることにより、ゲ

ル状イオン伝導性組成物 7 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 7 のイオン伝導度は $5.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

このゲル状イオン伝導性組成物 7 のリチウム二次電池用電解液としての性能を評価するため、市販のリチウム二次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、取り出した正極層、ゲル状イオン伝導性組成物 7 、取り出した負極層、及び金属銅を積層して、リチウム二次電池を作製した。この電池を 0.2 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.5 mA h/cm^2 であった。

実施例 8

10 次の原料を混合し、窒素雰囲気下、80°Cで反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体 (C-3) を合成した。

	化合物 (A-5)	572.3 g
	化合物 (B-1)	427.7 g
15	トルエン	1000 g
	0.25% Pt触媒	24.0 g

上記ブロック重合体 (C-3) を次のように混合した。

	ブロック重合体 (C-3)	1.709 g
	化合物 (D-16)	0.291 g
20	0.25% Pt触媒	0.80 g
	エチレンカーボネート	6.99 g
	プロピレンカーボネート	6.99 g
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	3.22 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50°Cで 1 時間加熱することにより、25 ゲル状イオン伝導性組成物 8 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 8 のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 9

次の原料を混合し、窒素雰囲気下、80°Cで反応させた後にトルエンを除去す

ることで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体（C-4）を合成した。

	化合物（A-2）	888.7 g
	化合物（B-1）	111.3 g
5	トルエン	1000 g
	0.25% Pt触媒	24.0 g

上記ブロック重合体（C-4）を次のように混合した。

	ブロック重合体（C-4）	1.583 g
	化合物（F-1）	0.017 g
10	0.25% Pt触媒	0.80 g
	エチレンカーボネート	4.89 g
	ジエチルカーボネート	9.92 g
	LiPF ₆	2.80 g

これを厚さ2mmの密閉容器に入れ、50°Cで1時間加熱することにより、
15 ゲル状イオン伝導性組成物9を得た。このゲル状イオン伝導性組成物9のイオン
伝導度は $4.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

このゲル状イオン伝導性組成物9のリチウム二次電池用電解液としての性能を
評価するため、市販のリチウム二次電池より正極層と負極層を取り出し、金属ア
ルミニウム、取り出した正極層、ゲル状イオン伝導性組成物9、取り出した負極
20 層、及び金属銅を積層して、リチウム二次電池を作製した。この電池を0.1m
Aの電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.6 mAh/cm^2 であった。

実施例10

次の原料を混合した。

25	化合物（A-1）	0.305 g
	化合物（B-1）	1.172 g
	化合物（D-16）	0.923 g
	0.25% Pt触媒	0.80 g
	エチレンカーボネート	4.50 g

ジエチルカーボネート

9.14 g

LiN(CF₃SO₂)₂

3.15 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱してゲル化させる
ことにより、ゲル状イオン伝導性組成物 10 を得た。このゲル状イオン伝導性組
5 成物 10 のイオン伝導度は $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 1-1

次の原料を混合した。

	化合物 (a-1)	0.221 g
10	化合物 (F-1)	0.034 g
	化合物 (D-16)	3.345 g
	0.25% Pt触媒	1.20 g
	エチレンカーボネート	7.05 g
	ジエチルカーボネート	14.32 g
15	LiPF ₆	3.83 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱してゲル化させる
ことにより、ゲル状イオン伝導性組成物 11 を得た。このゲル状イオン伝導性組
成物 11 のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。次に、コバルト酸
リチウムよりなる負極、カーボンよりなる正極に、 15 g/m^2 の目付量で厚み
20 30 μm の不織布をはさみ、減圧にして、電解液の代わりにゲル状イオン伝導性
組成物 11 を用いて、リチウム二次電池を作製した。この電池を 0.4 mA の電
流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.4 mAh/cm^2 であり、二次電
池として作動した。

実施例 1-2

次の原料を混合し、50 °C で 30 分間加熱してゲル状組成物 2 を得た。

化合物 (a-2)	0.117 g
化合物 (F-1)	0.053 g
化合物 (D-16)	2.230 g

0.25% Pt触媒	0.96 g
エチレンカーボネート	4.46 g
ジエチルカーボネート	5.14 g

次に、このゲル状組成物2に次の化合物を混ぜた溶液を加えて膨潤させること

5 により、ゲル状イオン伝導性組成物12を得た。

LiPF ₆	4.05 g
エチレンカーボネート	3.00 g
ジエチルカーボネート	10.00 g

このゲル状イオン伝導性組成物12のイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 10 であった。次に、コバルト酸リチウムよりなる負極、カーボンよりなる正極に、
15 1.5 g/m² の目付量で厚み30 μmの不織布をはさみ、減圧にして、電解液の代わりにゲル状イオン伝導性組成物12を用いて、リチウム二次電池を作製した。この電池を0.4 mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量は1.5 mA h/cm² であり、二次電池として作動した。

15

実施例13

次の原料を混合し、窒素雰囲気下、80 °Cで反応させた後にトルエンを除去することで、Si-H基を有するポリエーテル変性化合物(L-1)を合成した。

化合物(a-1)	865.4 g
化合物(F-1)	134.6 g
トルエン	500.0 g
0.25% Pt触媒	18.0 g

次に、合成したポリエーテル変性化合物(L-1)を次のように混合し、加熱して、ゲル状組成物3を得た。

化合物(L-1)	1.303 g
化合物(D-16)	2.297 g
0.25% Pt触媒	0.36 g
エチレンカーボネート	5.29 g
ジエチルカーボネート	5.80 g

次に、このゲル状組成物 3 に次の化合物を混ぜた溶液を加えて膨潤させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 1 3 を得た。

	L i P F ₆	3. 9 6 g
	エチレンカーボネート	2. 0 0 g
5	ジエチルカーボネート	9. 0 0 g

このゲル状イオン伝導性組成物 1 3 のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 1 4

10 次の原料を混合し、窒素雰囲気下、80°Cで反応させた後にトルエンを除去することで、Si-H基を有するポリエーテル変性化合物（L-2）を合成した。

	化合物（a-2）	687.5 g
	化合物（F-1）	312.5 g
	トルエン	500.0 g
15	0.25% Pt触媒	18.0 g

次に、合成したポリエーテル変性化合物（L-2）を次のように混合し、加熱して、ゲル状イオン伝導性組成物 1 4 を得た。

	化合物（L-2）	0.471 g
	化合物（D-16）	1.929 g
20	0.25% Pt触媒	1.80 g
	エチレンカーボネート	6.99 g
	ジエチルカーボネート	14.19 g
	L i N (C F ₃ SO ₂) ₂	4.62 g

このゲル状イオン伝導性組成物 1 4 のイオン伝導度は $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

このゲル状イオン伝導性組成物 1 4 のリチウム二次電池用電解液としての性能を評価するため、市販のリチウム二次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、取り出した正極層、ゲル状イオン伝導性組成物 1 4 、取り出した負極層、及び金属銅を積層して、リチウム二次電池を作製した。この電池を 0.

1 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.6 mAh/cm^2 であった。

実施例 1 5

5 実施例 3 と同様にして、ゲル状イオン伝導性組成物 1 5 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 1 5 のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

このゲル状イオン伝導性組成物 1 5 の電気二重層コンデンサー用電解質層としての性能を評価するため、まず、比表面積が $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $8 \mu\text{m}$ の 80 g の高活性活性炭、 10 g のアセチレンブラック、及び 12% 濃度の 100 g の PVDF (N-メチルピロリドン溶液)、 150 g の N-メチルピロリドンを混合して活性炭含有液を作製した。この液をアルミニウム箔上に塗布して、コンデンサー用電極を作製した。この電極 2 枚の間にゲル状イオン伝導性組成物 1 5 を挟むように積層して、電気二重層コンデンサーを作成した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.2 F であり、活性炭 1 g あたり 10 F/g であった。

15

実施例 1 6

実施例 6 のゲル状組成物 1 に、次の化合物を混合した溶液を加えて膨潤させ、平面上に展開して、ゲル状イオン伝導性組成物 1 6 を得た。

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 2.14 g

20 プロピレンカーボネート 9.87 g

このゲル状イオン伝導性組成物 1 6 のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。このゲル状イオン伝導性組成物 1 6 と実施例 1 5 の電極とを実施例 1 5 に記載したように積層し、電気二重層コンデンサーを作成した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.1 F であり、活性炭 1 g あたり 9 F/g であった。

25

実施例 1 7

実施例 7 の線状ブロック共重合体 (C-2) と触媒 2 とを次のように室温下で素早く混合した。

ブロック重合体 (C-2) 0.786 g

触媒 2	0.427 g
$(C_2H_5)_4NBF_4$	3.34 g
プロピレンカーボネート	15.44 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、室温下でゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 17 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 17 のイオン伝導度は $3.9 \times 10^{-3} S/cm$ であった。このゲル状イオン伝導性組成物 17 と実施例 15 の電極とを実施例 15 に記載したように積層し、電気二重層コンデンサーを作成した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.1 F であり、活性炭 1 g あたり 11 F/g であった。

10

実施例 18

実施例 9 の線状ブロック共重合体 (C-4) を次のように混合した。

ブロック重合体 (C-4)	1.583 g
化合物 (F-1)	0.017 g
0.25% Pt触媒	0.80 g
$(C_2H_5)_4NBF_4$	3.13 g
プロピレンカーボネート	14.48 g

15

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱することにより、ゲル状イオン伝導性組成物 18 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 18 のイオン伝導度は $2.5 \times 10^{-3} S/cm$ であった。このゲル状イオン伝導性組成物 18 と実施例 15 の電極とを実施例 15 に記載したように積層し、電気二重層コンデンサーを作成した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.2 F であり、活性炭 1 g あたり 9 F/g であった。

25

実施例 19

次の原料を混合した。

化合物 (a-1)	0.221 g
化合物 (F-1)	0.034 g
化合物 (D-16)	3.345 g

0.25% Pt触媒	1.20 g
$(C_2H_5)_4NBF_4$	4.49 g
プロピレンカーボネート	20.71 g

これを厚さ2mmの密閉容器に入れ、50°Cで1時間加熱してゲル化させる
5 ことにより、ゲル状イオン伝導性組成物19を得た。このゲル状イオン伝導性組成物19のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

次に、実施例15の電極2枚の間に、 $15 g/m^2$ の目付量で厚み $30 \mu m$ の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物19を用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は0.1Fであり、活性炭1gあたり9F/gであった。

実施例20

次の原料を混合し、50°Cで30分間加熱してゲル状組成物4を得た。

化合物(a-2)	0.117 g
化合物(F-1)	0.053 g
化合物(D-16)	2.230 g
0.25% Pt触媒	0.96 g
プロピレンカーボネート	9.60 g

次に、このゲル状組成物4に次の化合物を混ぜた溶液を加えて膨潤させること
20 により、ゲル状イオン伝導性組成物20を得た。

$(C_2H_5)_4NBF_4$	3.03 g
プロピレンカーボネート	14.02 g

このゲル状イオン伝導性組成物20のイオン伝導度は $0.9 \times 10^{-3} S/cm$ であった。次に、実施例15の電極2枚の間に、 $15 g/m^2$ の目付量で厚み $30 \mu m$ の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物20を用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は、0.2Fであり、活性炭1gあたり10F/gであった。

実施例 2 1

実施例 1 4 のポリエーテル変性化合物 (L-2) を次のように混合し、加熱して、ゲル状イオン伝導性組成物 2 1 を得た。

	化合物 (L-2)	0.471 g
5	化合物 (D-16)	1.929 g
	0.25% Pt触媒	1.80 g
	$(C_2H_5)_4NBF_4$	4.59 g
	プロピレンカーボネート	21.21 g

このゲル状イオン伝導性組成物 2 1 のイオン伝導度は $3.2 \times 10^{-3} S/cm$ 10 であった。次に、実施例 1 5 の電極 2 枚の間に、 $15 g/m^2$ の目付量で厚み 3 $0 \mu m$ の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物 2 1 を用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は $0.1 F$ であり、活性炭 $1 g$ あたり $10 F/g$ であった。

15 実施例 2 2

次の原料を混合し、窒素雰囲気下 $80^\circ C$ で反応させた後、トルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体 (C-5) を合成した。

	化合物 (A-2)	803.8 g
20	化合物 (B-3)	196.2 g
	0.25% Pt触媒	25.0 g
	トルエン	1000 g

このブロック共重合体 (C-5) を次のように混合し、ゲル状ではないイオン伝導性組成物 2 2 を得た。

25	ブロック共重合体 (C-5)	6.963 g
	化合物 (D-3)	0.217 g
	0.25% Pt触媒	4.50 g
	$LiPF_6$	15.2 g
	マレイン酸ジメチル	1.25 mg

プロピレンカーボネート

95.00 g

このイオン伝導性組成物 22 の粘度を、E型粘度計 VISCONIC ELD（東京計器製）を用いて、調製直後及び 6 時間経過後に測定したところ、25 °C でそれぞれ 6.5 mPa・s 及び 15.3 mPa・s であった。従って、この間の粘度上昇率 5 は 135% であった。

このイオン伝導性組成物 22 のリチウム二次電池用電解液としての性能を評価するため、まず、市販のリチウム二次電池（公称容量 500 mAh）から、正極層、負極層及びセパレータを取り出した。セパレータは、ジエチルカーボネートで洗浄してから乾燥した。次いで、金属アルミニウムと、取り出した正極層、セ 10 パレータ及び負極層と、金属銅とを積層し、その積層体を電池用セル缶に組み込んだ。これに、調液してから 6 時間が経過したイオン伝導性組成物 22 を注入した。セル缶を封じた後、60 °C で 7 時間加熱して重合を進行させた。得られたりチウム二次電池について、100 mA で充放電を行ったところ、容量は 410 m 15 A h であった。

一方、マレイン酸ジメチルを添加しないことを除いてイオン伝導性組成物 22 と同様にして得られたイオン伝導性組成物の調製直後及び 6 時間経過後の粘度は、25 °C でそれぞれ 6.5 mPa・s 及び 450 mPa・s であり、この間の粘度上昇率は 6,820% であった。調製後 6 時間経過したこのイオン伝導性組成物を注入することにより得られたリチウム二次電池の容量は 200 mAh であった。 20 評価後のリチウム二次電池を分解したところ、イオン伝導性組成物がセル缶内に均一にゆきわたっていないことが確認された。

実施例 23

次の原料を混合し、窒素雰囲気下 80 °C で反応させた後、トルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体（C-6）を合成した。

化合物 (A-1)	443.2 g
化合物 (B-7)	556.8 g
0.25% Pt触媒	24.0 g

トルエン

1 0 0 0 g

このブロック共重合体 (C-6) を次のように混合し、ゲル状ではないイオン伝導性組成物 23を得た。

ブロック共重合体 (C-6)	9.516 g
化合物 (D-21)	2.484 g
0.25% Pt触媒	5.00 g
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	21.06 g
マレイン酸ジベンジル	3.50 mg
プロピレンカーボネート	90.00 g

10 実施例 22 と同様にして、このイオン伝導性組成物 23 の粘度を調製直後及び 6 時間経過後に測定した。25 °Cでのそれぞれの粘度は、9.7 mPa·s 及び 11.3 mPa·s であった。従って、この間の粘度上昇率は 16.5 % であった。

このイオン伝導性組成物 23 の電気二重層コンデンサー用電解質層としての性能を評価するため、まず、比表面積が 2000 m²/g で平均粒径が 8 μm の 8 15 0 g の微粉末活性炭、及び 20 g のテトラフルオロエチレン粉末を混練した後、アルミニウム箔上に加熱状態で塗布して、コンデンサー用電極とした。このコンデンサー用電極と市販のセルロースセパレータをコンデンサー用セルに組み込んだ。次いで、調液してから 6 時間が経過したイオン伝導性組成物 23 をこのセル 20 に注入しセルを封じた。このセルを 50 °C で 7 時間加熱して重合を進行させ、電気二重層コンデンサーを得た。この電気二重層コンデンサーの容量は 30 F であった。

一方、マレイン酸ジベンジルを添加しないことを除いてイオン伝導性組成物 23 と同様にして得られたイオン伝導性組成物の調製直後及び 15 分経過後の粘度は、25 °C でそれぞれ 9.7 mPa·s 及び 280 mPa·s であり、20 分後 25 には流動性がなくなった。調製後 1.5 分経過したこのイオン伝導性組成物を注入することにより得られた電気二重層コンデンサーの容量は 13 mA·h であった。評価後の電気二重層コンデンサーを分解したところ、イオン伝導性組成物がセル缶内に均一にゆきわたっていないことが確認された。更にその電気二重層コンデンサーの重量を測定したところ、イオン伝導性組成物の粘度が高かったため必要

量が注入されていなかったことが確認された。

実施例 2 4

実施例 6 のゲル状組成物 1 に、次の化合物を混合した溶液を加えて膨潤させ、

5 平面上に展開して、ゲル状イオン伝導性組成物 2 4 を得た。

$(C_2H_5)_4NBF_4$ 1. 3 4 g

アセトニトリル 1 0: 6 6 g

このゲル状イオン伝導性組成物 2 4 のイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-2} S/cm$ であった。

10 このゲル状イオン伝導性組成物 2 4 の電気二重層コンデンサー用電解質層としての性能を評価するため、まず、比表面積が $2000 m^2/g$ で平均粒径が $8 \mu m$ の $80 g$ の微粉末活性炭、及び $20 g$ のテトラフルオロエチレン粉末を混練した後、アルミニウム箔上に加熱状態で塗布して、コンデンサー用電極とした。このコンデンサー用電極 2 枚の間にゲル状イオン伝導性組成物 2 4 を挟むように積層して、電気二重層コンデンサーを得た。この電気二重層コンデンサーの容量は

15 $0.25 F$ であり、活性炭 $1 g$ あたり $10 F/g$ であった。

実施例 2 5

実施例 7 の線状ブロック共重合体 (C-2) と触媒 2 とを室温下で次のように

20 素早く混合した。

ブロック重合体 (C-2) 0. 7 8 6 g

触媒 2 0. 4 2 7 g

$(C_2H_5)_4NBF_4$ 2. 1 0 g

アセトニトリル 1 6. 6 8 g

25 これを厚さ $2 mm$ の密閉容器内に入れ、室温下でゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 2 5 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 2 5 のイオン伝導度は $2.2 \times 10^{-2} S/cm$ であった。このゲル状イオン伝導性組成物 2 5 と実施例 2 4 の電極とを実施例 2 4 に記載したように積層し、電気二重層コンデンサーを作成した。この電気二重層コンデンサーの容量は $0.15 F$ であり、

活性炭 1 g あたり 6 F/g であった。

実施例 2 6

実施例 9 の線状ブロック共重合体 (C-4) を次のように混合した。

5	ブロック重合体 (C-4)	1.586 g
	化合物 (F-1)	0.014 g
	0.25% Pt触媒	0.80 g
	(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	3.13 g
	γ-ブチロラクトン	12.21 g

10 これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱することにより、
ゲル状イオン伝導性組成物 2 6 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 2 6 のイ
オン伝導度は $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。このゲル状イオン伝導性組成物
2 6 と実施例 2 4 の電極とを実施例 2 4 に記載したように積層し、電気二重層コ
ンデンサーを作成した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.18 F であり、
15 活性炭 1 g あたり 10 F/g であった。

実施例 2 7

次の原料を混合した。

20	化合物 (a-1)	1.128 g
	化合物 (F-1)	0.175 g
	化合物 (D-16)	2.297 g
	0.25% Pt触媒	1.20 g
	(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	4.49 g
	γ-ブチロラクトン	17.46 g

25 これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱してゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 2 7 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 2 7 のイオン伝導度は $9.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

次に、実施例 2 4 の電極 2 枚の間に、15 g/m² の目付量で厚み 30 μm の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物 2 7 を

用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.09 F であり、活性炭 1 gあたり 7 F/g であった。

実施例 2 8

5 実施例 2 0 のゲル状組成物 4 に、次の化合物を混合した溶液を加えて膨潤させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 2 8 を得た。

テトラフルオロホウ酸 1-メチル-	1.84 g
4-エチルイミダゾリウム塩	
プロピレンカーボネート	15.21 g

10 このゲル状イオン伝導性組成物 2 8 のイオン伝導度は $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。次に、実施例 2 4 の電極 2 枚の間に、15 g/m² の目付量で厚み 30 μm の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物 2 8 を用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.18 F であり、活性炭 1 gあたり 9 F/g であった。

15

実施例 2 9

実施例 1 4 のポリエーテル変性化合物 (L-2) を次のように混合し、加熱して、ゲル状イオン伝導性組成物 2 9 を得た。

化合物 (L-2)	0.471 g
化合物 (D-16)	1.929 g
0.25% Pt触媒	1.80 g
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	2.89 g
アセトニトリル	22.92 g

20 このゲル状イオン伝導性組成物 2 9 のイオン伝導度は $8.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。次に、実施例 2 4 の電極 2 枚の間に、15 g/m² の目付量で厚み 30 μm の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物 2 9 を用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.1 F であり、活性炭 1 gあたり 9 F/g であった。

実施例 3 0

実施例 9 の線状ブロック共重合体 (C-4) を次のように混合した。

ブロック重合体 (C-4)	1.583 g
化合物 (F-1)	0.017 g
5 0.25% Pt触媒	0.80 g
フタル酸テトラメチルアンモニウム	4.07 g
γ-ブチロラクトン	12.21 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱することにより、
10 ゲル状イオン伝導性組成物 30 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 30 のイ
オン伝導度は $4.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

このゲル状イオン伝導性組成物 30 の電解コンデンサー用電解質層としての性
能を評価するため、まず、厚さが 0.05 mm でエッチング孔の直径が 1 ~ 5 μ
m のアルミニウム箔で作られた電極の片面に陽極用コネクタをスポット溶接した
後、90 °C の温度に保たれたホウ酸用水溶液 (濃度 80 g/1) に浸漬し、30
15 A の電流でアルミニウム箔面を 15 分間酸化して酸化アルミニウム誘電体層を形
成し、電解コンデンサー用陽極を作製した。厚さが 0.05 mm でエッチング孔
の直径が 1 ~ 5 μ m のアルミニウム箔で作られた電極の片面に陰極用コネクタを
スポット溶接することで、電解コンデンサー用陰極を作製した。

次いで、ゲル状イオン伝導性組成物 30 を陽極の誘電体層上に膜厚 30 μ m に
20 なるように塗布し、陰極と合わせて巻取った後、セル内に 50 °C で 3 時間放置し
て、シート状アルミ電解コンデンサーを製造した。このアルミ電解コンデンサー
の静電容量は 220 μ F であった。

実施例 3 1

25 実施例 5 に記載のブロック共重合体 (C-1) を次のように混合した。

ブロック重合体 (C-1)	0.738 g
化合物 (D-16)	0.462 g
0.25% Pt触媒	0.80 g
γ-ブチロラクトン	6.15 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱することにより、
ゲル状組成物 5 を得た。

フタル酸テトラメチルアンモニウム	3.04 g
γ-ブチロラクトン	9.16 g

5 更に、このゲル状組成物 5 に上記化合物を混合した溶液を加えて膨潤させ、平面上に展開して、ゲル状イオン伝導性組成物 3 1 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 3 1 のイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

10 ゲル状イオン伝導性組成物 3 1 を、実施例 3 0 と同様に陽極の誘電体層上に膜厚 30 μm になるように塗布し、陰極と合わせて巻取った後、セル内に 50 °C で 3 時間放置して、シート状アルミ電解コンデンサーを製造した。このアルミ電解コンデンサーの静電容量は、280 μF であった。

実施例 3 2

次の原料を混合した。

15	化合物 (A-1)	1.172 g
	化合物 (B-1)	0.305 g
	化合物 (D-16)	0.923 g
	0.25% Pt触媒	0.80 g
	エチレンカーボネート	4.50 g
20	ジエチルカーボネート	9.14 g
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	6.15 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱してゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 3 2 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 3 2 のイオン伝導度は $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

25

実施例 3 3

次の原料を混合した。

化合物 (a-1)	1.128 g
化合物 (F-1)	0.175 g

化合物 (D-16)	2.297 g
0.25% Pt触媒	1.20 g
エチレンカーボネート	7.05 g
ジエチルカーボネート	14.32 g
LiPF ₆	3.83 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱してゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 33 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 33 のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。次に、コバルト酸リチウムよりなる負極、カーボンよりなる正極に、 1.5 g/cm^2 の目付量で厚み 30 μm の不織布をはさみ、減圧にして、電解液の代わりにゲル状イオン伝導性組成物 33 を用いて、リチウム二次電池を作製した。この電池を 0.4 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.4 mAh/cm^2 であり、二次電池として作動した。

15 実施例 34

次の原料を混合し、50 °C で 30 分間加熱してゲル状組成物 6 を得た。

化合物 (a-2)	0.324 g
化合物 (F-1)	0.147 g
化合物 (D-16)	1.929 g
0.25% Pt触媒	0.96 g
エチレンカーボネート	4.46 g
ジエチルカーボネート	5.14 g

次に、このゲル状組成物 6 に次の化合物を混ぜた溶液を加えて膨潤させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 34 を得た。

LiPF ₆	4.05 g
エチレンカーボネート	3.00 g
ジエチルカーボネート	10.00 g

このゲル状イオン伝導性組成物 34 のイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。次に、コバルト酸リチウムよりなる負極、カーボンよりなる正極に、

15 g/m² の目付量で厚み 30 μm の不織布をはさみ、減圧にして、電解液の代わりにゲル状イオン伝導性組成物 3 4 を用いて、リチウム二次電池を作製した。この電池を 0.4 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.5 mA h / cm² であり、二次電池として作動した。

5

実施例 3 5

次の原料を混合した。

化合物 (a-1)	1.128 g
化合物 (F-1)	0.175 g
化合物 (D-16)	2.297 g
0.25% Pt触媒	1.20 g
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	4.49 g
プロピレンカーボネート	20.71 g

これを厚さ 2 mm の密閉容器内に入れ、50 °C で 1 時間加熱してゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 3 5 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 3 5 のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

次に、実施例 1 5 の電極 2 枚の間に、15 g/m² の目付量で厚み 30 μm の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物 3 5 を用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は 0.1 F であり、活性炭 1 g あたり 9 F/g であった。

実施例 3 6

次の原料を混合し、50 °C で 30 分間加熱してゲル状組成物 7 を得た。

化合物 (a-2)	0.324 g
化合物 (F-1)	0.147 g
化合物 (D-16)	1.929 g
0.25% Pt触媒	0.96 g
プロピレンカーボネート	9.60 g

次に、このゲル状組成物 7 に次の化合物を混ぜた溶液を加えて膨潤させること

により、ゲル状イオン伝導性組成物 3 6 を得た。

$(C_2H_5)_4NBF_4$ 3.03 g

プロピレンカーボネート 14.02 g

このゲル状イオン伝導性組成物 3 6 のイオン伝導度は $0.9 \times 10^{-3} S/cm$ 5 であった。次に、実施例 1 5 の電極 2 枚の間に、 $15 g/m^2$ の目付量で厚み 3 $0 \mu m$ の不織布をはさみ、減圧にして、電解質層としてゲル状イオン伝導性組成物 3 6 を用いて、電気二重層コンデンサーを作製した。この電気二重層コンデンサーの容量は、 $0.2 F$ であり、活性炭 1 g あたり $10 F/g$ であった。

請求の範囲

1. 式 (A) :

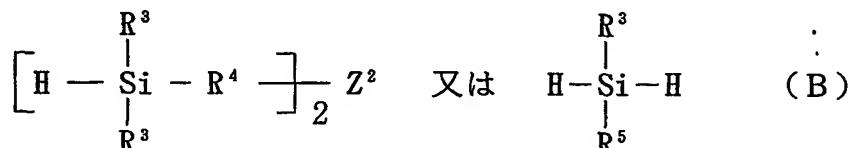
5



〔式中、 R^1 は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 R^2 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、置換若しくは無置換の炭素数 7 ~ 21 のアリールアルキレン基、ジアルキル（ポリ）シリレン基、ジアリール（ポリ）シリレン基、又は直接結合を示し、そして、 Z^1 は、ポリオキシアルキレン基、（ポリ）カーボネート基、（ポリ）エステル基、炭素数 1 ~ 36 のアルキレン基、ヘテロ原子数 1 ~ 6 で炭素数 1 ~ 30 のヘテロ原子含有有機基、ポリアクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される 2 価基、又は直接結合を示す。〕

により表される化合物と、式 (B) :

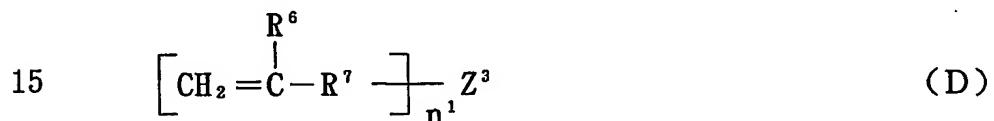
20



〔式中、 R^3 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 R^4 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、置換若しくは無置換の炭素数 7 ~ 21 のアリールアルキレン基、ジアルキル（ポリ）シリレン基、ジアリール（ポリ）シリレン基、又は直接結合を示し、 R^5 は、置換若しくは無置換の炭素数 2 ~ 18 のアルキル基、

置換若しくは無置換の炭素数 7～21 のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリール基を示し、そして、Z² は 2 倍の連結基であって、二置換二価ケイ素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリーレン基、ヘテロ原子数 1～6 で炭素数 1～30 のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、ポリオキシアルキレン基、(ポリ)カーボネート基、(ポリ)エステル基、ポリアクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される基、又は直接結合を示す。]

により表される化合物との付加反応によって得られる線状共重合体であって末端にヒドロシリル基を 2 つ有する重合体に、前記式 (A) により表される化合物及び／又は前記式 (B) により表される化合物の存在下又は不存在下で、エチレン性二重結合を 3 つ以上有する式 (D) :



〔式中、R⁶ は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリール基を示し、R⁷ は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリーレン基、置換若しくは無置換の炭素数 7～21 のアリールアルキレン基、ヘテロ原子数 1～6 で炭素数 1～30 のヘテロ原子含有アルキレン基、又は直接結合を示し、n¹ は 3 以上の整数であり、そして、Z³ は n¹ と同じ値数を持つ連結基であって、炭素原子、炭素数 1～18 のアルキニル基、炭素数 1～12 のアルカンポリイル基、ケイ素原子、一置換 3 倍ケイ素原子、炭素数 1～300 の脂肪族基、ヘテロ原子数 1～50 で炭素数 1～100 のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、オキシリン酸基、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される基、又は直接結合を示す。〕

により表される化合物を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を

含んでなるゲル状組成物。

2. 式 (A) により表される化合物及び式 (B) により表される化合物の不存在下で、前記重合体に式 (D) により表される化合物を反応させる、請求項 1 記載の組成物。

5 3. 式 (A) により表される化合物の存在下であって、式 (B) により表される化合物の不存在下で、前記線状共重合体に式 (D) により表される化合物を反応させる、請求項 1 記載の組成物。

4. 式 (B) により表される化合物の存在下であって、式 (A) により表される化合物の不存在下で、前記線状共重合体に式 (D) により表される化合物を
10 反応させる、請求項 1 記載の組成物。

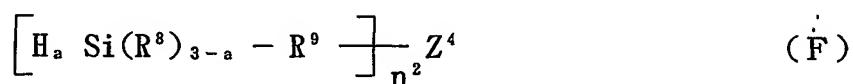
5. 式 (A) により表される化合物と式 (B) により表される化合物の両方の存在下で、前記線状共重合体に式 (D) により表される化合物を反応させる、請求項 1 記載の組成物。

6. 請求項 1 の式 (A) により表される化合物、請求項 1 の式 (B) により
15 表される化合物、及び請求項 1 の式 (D) により表される化合物を同時に付加反応させて得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物。

7. 請求項 1 の式 (B) により表される化合物と式 (D) により表される化合物を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物。

20 8. 請求項 1 の式 (A) により表される化合物と請求項 1 の式 (B) により表される化合物との線状共重合体であって末端にエチレン性二重結合を 2 つ有する重合体に、前記式 (A) により表される化合物及び／又は前記式 (B) により表される化合物の存在下又は不存在下で、ヒドロシリル基を 3 つ以上有する式
(F) :

25



[式中、 R^8 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 R^9 は、

互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリーレン基、置換若しくは無置換の炭素数 7～21 のアリールアルキレン基、ヘテロ原子数 1～6 で炭素数 1～30 のヘテロ原子含有アルキレン基、又は直接結合を示し、そして、 Z^4 は n^2 と同じ値数を 5 持つ連結基であって、炭素原子、炭素数 1～18 のアルキニル基、炭素数 1～12 のアルカンポリイル基、ケイ素原子、一置換 3 値ケイ素原子、炭素数 1～30 10 の脂肪族基、ヘテロ原子数 1～50 で炭素数 1～100 のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、オキシリリン酸基、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート若しくはポリメタクリレートから誘導される基、又は直接結合を示し、 a は互いに独立して 1～3 の整数を示し、そして n^2 は 1～30 の整数を示す。但し、 n^2 が 1 であるときは、 R^9 は直接結合を示し、かつ Z^4 は水素原子であるか又は R^8 と同じ意味を有する。いずれの場合も、 S_i 原子に結合する水素原子が分子内に少なくとも 3 つ存在する。] により表される化合物を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を 15 含んでなるゲル状組成物。

9. 式 (A) により表される化合物及び式 (B) により表される化合物の不存在下で、前記線状共重合体に式 (F) により表される化合物を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んでなるゲル状組成物。

10. 式 (A) により表される化合物の存在下であって、式 (B) により表される化合物の不存在下で、前記線状共重合体に式 (F) により表される化合物を付加反応させる、請求項 8 記載の組成物。

11. 式 (B) により表される化合物の存在下であって、式 (A) により表される化合物の不存在下で、前記線状共重合体に式 (F) により表される化合物を付加反応させる、請求項 8 記載の組成物。

12. 式 (A) により表される化合物と式 (B) により表される化合物の両方の存在下で、前記線状共重合体に式 (F) により表される化合物を付加反応させる、請求項 8 記載の組成物。

13. 請求項 1 の式 (A) により表される化合物と請求項 8 の式 (F) により表される化合物を付加反応させることによって得られる重合体及び溶媒を含んで

なるゲル状組成物。

14. 溶媒の含有率が 50 ~ 99 重量%である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

15. 請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の組成物と電解質を含んでなるゲル状イオン伝導性組成物。

16. 電解質が請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の組成物を製造する際に既に存在している、請求項 15 記載の組成物。

17. 貯蔵弾性率が 3000 パスカル以上である、請求項 15 又は 16 記載の組成物。

18. 40 °C に於いてその粘度が 10000 cP 以下である変性シリコーンを更に含んでなる、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

19. -20 °C におけるイオン伝導度が電解質と溶媒よりなる電解液の 50 % 以上である、請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20. 粒子状、纖維状、又は多孔質フィルム状の熱可塑性樹脂を更に含んでなる、請求項 15 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の組成物。

21. 請求項 15 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池。

22. 請求項 15 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電気化学素子。

23. 電気化学素子が、太陽電池、コンデンサー、センサー、又はエレクトロクロミック表示素子である、請求項 22 記載の電気化学素子。

24. 電気化学素子がコンデンサーであり、前記コンデンサーがゲル状イオン伝導性組成物を電解質層として含んでなる、請求項 23 記載の電気化学素子。

25. ゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池又は電気化学素子を製造する方法であって、

前記電池又は電気化学素子の外殻を作製し；

請求項 1 の式 (A) により表される化合物と請求項 1 の式 (B) により表される化合物との付加反応によって得られる線状共重合体であって末端にヒドロシリル基を 2 つ有する重合体、請求項 1 の式 (D) により表される化合物、溶媒及び

電解質を含んでなるイオン伝導性組成物を調製し；

前記外殻に前記イオン伝導性組成物を注入し；そして

前記外殻中の前記イオン伝導性組成物を重合又は架橋させて前記ゲル状イオン伝導性組成物を形成する

5 ことを含んでなる方法。

26. ゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池又は電気化学素子を製造する方法であって、

前記電池又は電気化学素子の外殻を作製し；

請求項 1 の式 (B) により表される化合物、請求項 1 の式 (D) により表される化合物、溶媒及び電解質を含んでなるイオン伝導性組成物を調製し；

前記外殻に前記イオン伝導性組成物を注入し；そして

前記外殻中の前記イオン伝導性組成物を重合又は架橋させて前記ゲル状イオン伝導性組成物を形成する

ことを含んでなる方法。

15 27. ゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池又は電気化学素子を製造する方法であって、

前記電池又は電気化学素子の外殻を作製し；

請求項 1 の式 (A) により表される化合物と請求項 1 の式 (B) により表される化合物との付加反応によって得られる線状共重合体であって末端にエチレン性二重結合を 2 つ有する重合体、請求項 8 の式 (F) により表される化合物、溶媒及び電解質を含んでなるイオン伝導性組成物を調製し；

前記外殻に前記ゲル状イオン伝導性組成物を注入し；そして

前記外殻中の前記イオン伝導性組成物を重合又は架橋させて前記ゲル状イオン伝導性組成物を形成する

25 ことを含んでなる方法。

28. ゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池又は電気化学素子を製造する方法であって、

前記電池又は電気化学素子の外殻を作製し；

請求項 1 の式 (A) により表される化合物、請求項 8 の式 (F) により表され

る化合物、溶媒及び電解質を含んでなるイオン伝導性組成物を調製し；

前記外殻に前記ゲル状イオン伝導性組物を注入し；そして

前記外殻中の前記イオン伝導性組成物を重合又は架橋させて前記ゲル状イオン伝導性組成物を形成する

5 ことを含んでなる方法。

29. イオン伝導性組成物の 25°Cにおける粘度がその調製直後に 30 mPa · s 以下であり、かつ 25°Cにおいて 6 時間経過した時点の粘度の上昇率が調製直後に比較して 300%以内である、請求項 25～28 のいずれか 1 項に記載の方法。

10 30. イオン伝導性組成物が更に重合抑制剤を含む、請求項 29 記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L 83/16, H01B 1/06, H01M 6/18,
H01G 9/038, H01M 10/40,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L 1/00-101/16, H01B 1/06 - 1/12,
C08G 77/00- 77/62, H01G 9/022- 9/038,
H01M 6/18- 6/20, H01M 10/40,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/31186 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd., Nippon Unicor Company Limited), 02 June, 2000 (02.06.00), Claims (Family: none)	1-30
A	JP 2000-169586 A (Wacker-Chemie GmbH), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims & US 6265497 A & EP 1008615 A1	1-30
A	JP 2001-114899 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claim 1 (Family: none)	1-30
A	WO 93/22369 A (Wacker-Chemie GmbH), 11 November, 1993 (11.11.93), & JP 7-502777 A & US 5719248 A & EP 639206 A1	1-30
A	JP 1-138230 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 31 May, 1989 (31.05.89), pages 3 to 8 (Family: none)	1-30

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2001 (21.08.01)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2001 (04.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application No.

PCT/JP01/04314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-223126 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.00), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-30
A	JP 2000-154254 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd., Nippon Unicor Company Limited), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-30
A	US 5708116 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Navy), Claim 13 (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 83/16, H01B 1/06, H01M 6/18,
H01G 9/038, H01M 10/40,

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 1/00-101/16, H01B 1/06 - 1/12,
C08G 77/00- 77/62, H01G 9/022- 9/038,
H01M 6/18- 6/20, H01M 10/40,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 00/31186 A (三菱製紙株式会社、日本ユニカ一株式会社) 2.6月.2000(02.06.00)請求の範囲(ファミリーなし)	1-30
A	JP 2000-169586 A (ワッカーケミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクトル ハフツング) 20.6月.2000(20.06.00)特許請求の範囲 &US 6265497 A&EP 1008615 A1	1-30
A	J.P. 2001-114899 A (鐘淵化学工業株式会社) 24.4月.2001(24.04.01)請求項1(ファミリーなし)	1-30

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.08.01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
前田 孝泰

4 J 9456



電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	WO 93/22369 A (ワッカーケミーグゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 11.11月.1993 (11.11.93) & JP 7-502777 A & US 5719248 A & EP 639206 A1	1-30
A	JP 1-138230 A (徳山曹達株式会社) 31.5月.1989(31.05.89) 第3~8頁(ファミリーなし)	1-30
A	JP 2000-223126 A (三菱製紙株式会社) 11.8月.2000(11.08.00) 請求項1-4(ファミリーなし)	1-30
A	JP 2000-154254 A (三菱製紙株式会社、日本ユニカー 株式会社) 6.6月.2000(06.06.00) 請求項1-6(ファミリーなし)	1-30
A	US 5708116 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Navy) 13.1月.1998(13.01.98) claim 13(ファミリーなし)	1-30